

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
Escuela Técnica Superior de Arquitectura

***Análisis del yeso empleado en revestimientos exteriores
mediante técnicas geológicas***

TESIS DOCTORAL

Autor

David Sanz Arauz

Licenciado en Ciencias Geológicas

2009

Departamento de Construcción y Tecnología Arquitectónicas

Escuela Técnica Superior de Arquitectura

***Análisis del yeso empleado en revestimientos exteriores
mediante técnicas geológicas***

Autor

David Sanz Arauz

Licenciado en Ciencias Geológicas

Codirectores

Luis de Villanueva Domínguez

Doctor Arquitecto

Sol López de Andrés

Doctora en Ciencias Geológicas

2009



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

Tribunal nombrado por el Magfco. y Excmo. Sr. Rector de la Universidad
Politécnica de Madrid, el día.....de.....de 200....

Presidente: _____

Vocal: _____

Vocal: _____

Vocal: _____

Secretario: _____

Suplente: _____

Suplente: _____

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis el día.....de.....de 200....
en la E.T.S./Facultad.....

EL PRESIDENTE

LOS VOCALES

EL SECRETARIO

A Juanito y Dolores *in memoriam*

INDICE

AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN.....	IV
SUMMARY	XII
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Objetivos	4
1.2. Plan de trabajo	4
1.3. Interés y oportunidad de la tesis	6
2. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS CIENTÍFICOS	7
2.1. Historia de la utilización del yeso tradicional en la arquitectura	7
2.2. Fabricación artesanal del yeso	30
2.3. Materia prima: Los sulfatos de calcio naturales. Geología del yeso	42
2.4. Deshidratación del yeso.....	63
2.5. Hidratación del yeso.....	76
2.6. Investigación técnica aplicada a la mejora de los yesos	94
2.7. Investigación en obra. Casos prácticos de recuperación de yeso al exterior.....	107
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	119
3.1. Definición del problema científico	119
3.2. Objetivos y actuaciones realizadas.....	121
3.3. Plan experimental y materiales	122
3.4. Métodos	132

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	143
4.1. Caracterización composicional	143
4.2. Ensayo físico de hidráulica	187
4.3. Ensayos a medio y largo plazo	238
5. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	265
5.1. Conclusiones.....	265
5.2. Futuras líneas de investigación	266
CONCLUSIONS	269
6. BIBLIOGRAFÍA	273

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero hacer constar mi enorme gratitud hacia Luis de Villanueva, mi maestro en investigación y docencia, y sobre todo mi amigo.

También a mi amiga y profesora Sol López tengo que agradecerle su participación como codirectora, brindándome más horas de las que tiene la jornada laboral, todo su apoyo y la disponibilidad de emplear las técnicas instrumentales de su universidad como si fuera la mía.

Quiero agradecer a la profesora Sara Pavía su acogida en Trinity College Dublín, lugar en el que se me recibió como a un auténtico *Professor*. Hago extensivo este agradecimiento a todos los miembros del Department of Civil Engineering de la citada universidad.

A mis compañeros del departamento de Construcción y Tecnología Arquitectónicas de la Universidad Politécnica de Madrid, por su aliento constante y por las correcciones y comentarios que continuamente me han venido regalando para la mejora de este trabajo.

A Beatriz Abenza por su ayuda con los gráficos, figuras y bibliografía, y lo que es más importante, por sus ánimos para que trabajara y acabara la tesis.

A José Vallejo y a Fabián Alvarado por su ayuda con las probetas y aparatos del Laboratorio de Materiales de Construcción de la ETS. Arquitectura y por apoyarme cada día.

A Juan Luís Baldonado y al resto de personal de los laboratorios de la Universidad Complutense de Madrid, por su colaboración y por el trato de favor que me han dispensado.

A toda la comunidad de la ETS. Arquitectura en la que me siento plenamente integrado gracias a ella

Muchas gracias a todos.

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el yeso fabricado en hornos tradicionales y empleado históricamente para la ejecución de revestimientos exteriores. Para ello se realiza un estudio documental y un trabajo experimental mediante técnicas geológicas.

ESTUDIO DE ANTECEDENTES

1. Análisis histórico y de la fabricación tradicional

El yeso se ha empleado tradicionalmente en la construcción de muy diversas maneras en las fábricas históricas. Como mortero de junta o de revestimiento, así como en bóvedas (jarreadas, encamonadas y tabicadas), en particiones interiores y escaleras y en revestimientos (suelos, paredes y techos).

También ha tenido un importante uso ornamental (escultura, yeserías, estucos, mocárabes...)

La fabricación tradicional se realizaba en hornos de bóveda en los que se alcanzaban temperaturas elevadas de modo que se obtenían productos multifásicos con alto contenido en anhidrita.

En la actualidad el único horno que produce yeso tradicional que es empleado de un modo satisfactorio y habitual como material de revestimientos exteriores está en Albarracín (Teruel).

Este yeso se fabrica en un horno de bóveda con bloques de piedra de yeso de unos treinta centímetros, de dos tipos de aljez procedentes de canteras cercanas, uno de color rojo y otro de color gris, ambos con gran cantidad de impurezas de sílice y de arcilla.

2. Fundamentos científicos para el estudio del yeso

La abundancia geológica de este material marca los lugares donde su empleo ha sido mayor. Concretamente en España hay grandes dominios yesíferos, incluyendo áreas de especial relevancia arquitectónica.

Desde el punto de vista minero ha primado la pureza del mineral y la facilidad para su extracción-transformación y distribución a la hora de explotar los depósitos de yeso, existiendo en España numerosos yacimientos que fabrican en la actualidad productos de yeso.

Sin embargo, el dominio geológico del Triásico de las Cordilleras Ibéricas ha permanecido fuera del circuito minero por su gran heterogeneidad mineral, por la cantidad de impurezas y por la irregularidad de los estratos ricos en yeso. De este modo, en las comarcas ibéricas ha permanecido una cierta actividad artesanal (no industrial) en las labores yesíferas.

El yeso desde el punto de vista cristalográfico y mineralógico es una fase del complejo y dinámico sistema sulfato-calcio-agua. Este sistema fisicoquímico pese a empezar a estudiarse en 1887 por Lavoisier, hoy en día todavía no hay un acuerdo en la comunidad científica en muchos puntos de su descripción.

El sistema en que se enmarca el ciclo del yeso es: Yeso-Semihidrato-Anhidrita-Yeso, existiendo diferentes fases de semihidrato y de anhidrita según los rangos de presión y temperatura.

El ciclo se divide en dos partes:

- a) Deshidratación: Yeso-Semihidrato-Anhidrita
- b) Hidratación: Semihidrato y Anhidrita – Yeso

Ambos procesos son altamente complejos y en ellos influyen gran cantidad de parámetros, entre los que cabe destacar el papel de las impurezas y el de la morfología cristalina, afectando tanto al fenómeno de la deshidratación como al de la hidratación.

Las impurezas afectan en la deshidratación modificando la temperatura de transformación de fase y en la hidratación pueden actuar como gérmenes del crecimiento cristalino y modificadores físico-químicos del ambiente.

La forma y textura de los cristales influye en el modo en el que se produce la deshidratación y especialmente en la forma final de los cristales de yeso fraguado, lo cuál está relacionado directamente con sus propiedades físicas y mecánicas, y por lo tanto con el comportamiento constructivo de los revestimientos ejecutados con yeso.

3. Problemática tecnológica del yeso al exterior y su conservación

Uno de los principales problemas del yeso como material de construcción es que, debido a su estructura interna, en presencia de agua sus cristales deslizan entre sí perdiendo resistencia mecánica el conjunto.

Los usos más exigentes han sido los de pavimento y morteros exteriores. En ambos casos el material empleado es el yeso de alta temperatura, con un alto contenido en anhidrita y posible presencia de fases hidráulicas.

A lo largo de la historia se han intentado dar soluciones al problema de la interacción con el agua de múltiples formas.

La investigación aplicada e industrial ha seguido las siguientes vías fundamentales:

- a) Añadir sustancias hidrofugantes
- b) Activar anhidritas naturales
- c) Añadir adiciones hidráulicas

La investigación en obra ha intentado aplicar:

- a) Yesos con sustancias hidrofugantes
- b) Yesos alfa o de alta dureza especialmente formulados
- c) Mezclas de cal y yeso
- d) Emplear yeso fabricado en hornos tradicionales

ESTUDIO EXPERIMENTAL

1. Metodología

El estudio experimental consta de tres partes: Caracterización de fases, ensayo físico de hidráulicidad y ensayos de medio y largo plazo.

I. Caracterización de fases

A partir de muestras procedentes de Albarracín (Teruel) se ha realizado una caracterización de fases del yeso tradicional en todas las etapas del ciclo:

- a) Materias primas: Piedra de Yeso Rojo y Piedra de Yeso Gris
- b) Productos cocidos: Yeso Rojo y Yeso Blanco Cocido
- c) Productos hidratados: Yeso Rojo Fraguado y Yeso Blanco Fraguado

La caracterización se ha realizado mediante las siguientes técnicas instrumentales: Difracción de rayos-X (DRX), Microscopía óptica (MOP), Microscopía electrónica de barrido con microanálisis (MEB-EDAX).

II. Ensayo físico de hidraulicidad

Cuatro poblaciones de yesos artesanales fraguados amasados con la misma cantidad de agua han sido sometidas a un tratamiento de curado en agua y al aire en dos edades, cinco semanas y veinte semanas.

Tras este tratamiento se han medido propiedades físicas y mecánicas y se ha estudiado mediante técnicas instrumentales la evolución de las fases minerales de cada población.

Se han comparado también con poblaciones de yesos y escayolas industriales sometidas a los mismos tratamientos.

III. Ensayos de medio y largo plazo

Muestras de yeso tradicional se han sometido a un tratamiento prolongado de contacto con agua, una en régimen de exposición al exterior durante tres años y otras dos bajo lámina de agua analizando la evolución de las fases minerales mediante técnicas instrumentales.

2. Resultados y Discusión

I Caracterización de fases

a) Caracterización de materias primas:

Las piedras de yeso rojo y gris van acompañadas por un alto porcentaje de impurezas (en torno al 15-20%), estas impurezas son de dos tipos:

- a. Sílice: cristalina (cuarzo ideomorfo) y amorfa
- b. Arcillas (interestratificados complejos tipo illita-esmectita) con un alto contenido en magnesio y en hierro.

El yeso como mineral mayoritario de las piedras tiene en muchas ocasiones (especialmente la piedra de yeso roja) un contenido alto de estroncio sustituyendo al calcio, este intercambio va unido a la incorporación de hierro procedente de las impurezas arcillosas. Esta circunstancia otorga un color rojo característico.

La presencia de sílice, hierro y magnesio pueden provocar un descenso de los puntos de transformación de fase en el sistema sulfato-calcio-agua-arcilla-sílice del horno tradicional, pudiéndose obtener mayor cantidad de anhidrita activa (de alta temperatura), con menor energía

b) Caracterización de productos cocidos:

Al cocerse los materiales en un horno tradicional cada piedra, según dónde esté situada, se ve afectada de mayor o menor temperatura, y por lo tanto unas piedras se calcinan más que otras.

En el caso del yeso de Albarracín, el umbral inferior, según los análisis realizados lo marca, en general la anhidrita II (350°C), puesto que la cantidad de semihidrato hallada en las muestras de yeso cocido es muy pequeña. El umbral superior se puede situar en el entorno de los 900°C, puesto que se han encontrado concentraciones especialmente elevadas en algunas zonas de calcio en ausencia de azufre, es decir producto de la descomposición térmica. Estos dos puntos: 350°C y 900°C pueden ser menores debidos al efecto del hierro y el magnesio de las arcillas y de la sílice.

Las altas temperaturas también se evidencian en la alteración de masas arcillosas, llegando a observarse la movilización iónica en estos minerales, así como en la corrosión de los bordes de los granos de sílice cristalina.

Por lo tanto en el proceso de cocción tradicional se produce la transformación prácticamente absoluta yeso-anhidrita, la activación parcial de las arcillas y la sílice amorfa, así como la producción de una cierta cantidad de cal viva. Se estima que la composición de fases del yeso tradicional de Albarracín cocido sea:

- 75-85% Anhidrita II ortorrómbica, de distintos tamaños y texturas, producidas en un amplio rango de temperaturas.
- 10-15% de impurezas activas (silicatos y cal)
- 10-15 % de impurezas inertes (arcillas y cuarzo)

La morfología de los cristales de anhidrita en algunos casos se adapta a la forma inicial de los cristales de yeso pero cubriéndola con multitud de

pequeños primas, pudiendo darse una transformación yeso-anhidrita de tipo topotáctico.

La composición química de las impurezas activas es muy variable, siendo notables en algunos casos un contenido elevado de magnesio. En general se trata de una composición similar a la de las arcillas originales con alto contenido en magnesio, bajo en aluminio y presencia constante de hierro. Esto puede indicar que en las arcillas de las materias primas con altos contenidos iniciales de hierro y magnesio, estos cationes han ayudado a su propia transformación en fases activas.

c) Caracterización de productos hidratados:

Los yesos de Albarracín dan lugar a productos multifásicos de alta complejidad. Su componente mayoritario en estado cocido, la anhidrita II, se transforma por hidratación en yeso. Esta transformación tiene lugar de un modo parcial, sobre todo en los cristales de mayor tamaño que tienen mayor dificultad para ser disueltos por el agua de amasado y es probable que se hidraten lentamente siguiendo un mecanismo topotáctico, según la teoría del fraguado coloidal.

El cuarzo ideomorfo, más abundante en el yeso rojo fraguado, sufre alteraciones de borde. Las impurezas activas dan lugar a fases hidratadas ricas en magnesio de baja cristalinidad, con gran similitud morfológica con el gel CSH. En su composición entran además, en proporciones variables hierro, potasio, titanio y manganeso.

Se ha encontrado una concentración elevada de calcio procedente de la descomposición térmica de la anhidrita y que ha sido hidratado con el agua de amasado y ha comenzado un proceso de carbonatación en medio acuoso. Muchos análisis de morteros tradicionales de yeso publicados recogen contenidos en carbonato cálcico que siempre son interpretados como una adición deliberada de cal al yeso. El origen interno puede ser otra fuente de carbonato cálcico, especialmente en terrenos yesíferos con baja abundancia de calizas, o en fábricas pobres en general.

II Ensayo físico de hidráulidad

Tras cinco semanas de tratamiento de conservación las probetas curadas bajo lámina de agua presentan reducciones muy significativas de la porosidad y del coeficiente de absorción, asociadas a aumentos importantes de los valores de sus resistencias mecánicas.

Estas probetas estudiadas mediante técnicas instrumentales muestran la transformación de la anhidrita residual en yeso, así como la formación de fases hidráulicas hidratadas. Ambos hechos explican el cierre de la porosidad y el aumento de la resistencia. Esta tendencia se acrecienta con la prolongación del tratamiento a veinte semanas.

En las probetas curadas en ambiente de laboratorio no se observan cambios significativos con la edad.

En las probetas de yeso y escayola industriales empleadas como patrones de comparación no hay cambios con el tratamiento hídrico, ya que todo el semihidrato y la anhidrita se transforman en yeso durante el fraguado.

III Ensayos de medio y largo plazo

a) Edómetro:

En el edómetro se ha medido la expansión debida a la formación de nuevas fases hidratadas en probetas sumergidas en agua. Este ensayo se prolongó durante dos años y el yeso artesano rojo y el yeso artesano blanco muestran curvas de deformación que indican que el proceso no ha finalizado (especialmente en el yeso rojo).

La difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido muestran que toda la anhidrita llega a transformarse en yeso, que aumentan las fases hidráulicas y que se forma calcita.

b) Envejecimiento natural

Después de tres años en la terraza de la ETS. Arquitectura en Madrid, en posición de máxima exposición a los agentes atmosféricos la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido indican que todavía no ha

concluido la hidratación y que se forma mayor cantidad de calcita. La pieza en su conjunto tiene una apariencia casi cerámica.

Conclusiones experimentales

- El buen comportamiento del yeso de fabricación artesanal al exterior se debe a la naturaleza de sus fases minerales y al sistema de hidratación de éstas.
- El yeso de Albarracín está compuesto por anhidrita e impurezas activas e inertes producidas por la naturaleza del sistema de fabricación artesanal, en un horno con un intervalo de temperatura entre 200 y 1000°C con alimentación continua de combustible durante 36 horas.
- La anhidrita conjuntamente con las impurezas activas fraguan en etapas sucesivas, mejorando las propiedades físicas y mecánicas con el tiempo, en presencia de humedad.
- El sistema de hidratación es de una gran complejidad y tiene una cinética lenta en presencia de impurezas.
- Algunos iones presentes en las impurezas influyen en los procesos de deshidratación e hidratación.
- Se confirma la utilidad y adecuación del ensayo físico de hidraulicidad. Se demuestra la idoneidad de las técnicas geológicas para la caracterización de materiales históricos inorgánicos.
- El contenido en cal o calcita encontrado en los análisis de yesos tradicionales puede provenir de una fuente interna al sistema.

SUMMARY

BACKGROUND STUDY

1. Historical analysis and traditional manufacture

Gypsum mortar has historically been used in construction in many different ways in historic masonry. As an example, gypsum mortar has been used as a Joint mortar, or as plastering and rendering, in vaults, interior partitions, stairs, and sheathing for floors, walls or ceilings.

In addition, it has had an important role as ornament (sculptures, stuccos, Arabic plastering,...)

Traditional manufacture is carried out in vault kilns where temperatures reached high temperature, hence, obtaining multiphase products with high anhydrite content.

Presently in Spain, the only kiln producing traditional gypsum used successfully as a commercial material for external rendering is in Albarracín (Teruel).

This gypsum is manufactured in a vaulted kiln, with approximately 30 cm gypsum rock blocks from nearby quarries; one red colour and one gray colour, both with many silica and clay impurities

2. Scientific principles for the study of gypsum

The geologic abundance of this material determines the areas where it has had a greater use. Specifically, in Spain there are large gypsum deposits including areas of special architectural relevance.

From the mining point of view, the purity of the material and the easiness to extract-transform and distribute this material, have been a top priority when exploiting the gypsum deposits. Presently in Spain, there are numerous deposits manufacturing gypsum products.

The geological Triassic domain of the Iberian Mountain ranges has been maintained out of the mineral circuit due to the stone heterogeneity, the many impurities and the irregularities of the rich gypsum strata. In this way, in the Iberian regions a rather handcraft (non industrial) activity has remained in gypsum related works.

Gypsum, from a crystallographic and mineralogical point of view, is a phase of the complex and dynamic sulphate-calcium-water system. This physical-chemical system, in spite of having been studied in 1887 by Lavoisier, the scientific has not yet reached an agreement in many aspects of its description.

The system framing the gypsum mortar cycle is: gypsum-hemi hydrate-anhydrite-gypsum, with different phases of hemi-hydrate and anhydrite in relation to the pressure ranges and temperature.

The cycle is divided into two parts:

- a) Dehydration: Gypsum-Hemi hydrate-Anhydrite
- b) Hydration: hemi hydrate and Anhydrite-Gypsum

Both processes are highly complex and are influenced by many parameters; among others, the role of impurities and that of the crystalline morphology can be highlighted, affecting dehydration and hydration phenomena.

Impurities affect the dehydrating process modifying the temperature of the phase transformation and the hydration process as they can act as germs of the crystalline growth and as physical-chemical modifiers of the environment.

The shape and texture of the crystals also influence the way in which dehydration is produced, and especially in the final shape of the crystals of the set gypsum mortar. This is directly related with their physical and mechanical properties, and therefore with the constructive behaviour of the renderings where gypsum mortar is used.

3. Technological problems of external gypsum mortar and its conservation

One of the main problems of gypsum mortar as construction material is that, due to its internal structure when in presence of water, its crystals slide and gypsum mortar loses mechanical strength as a whole.

The most demanding uses have been those of floor sheathing and external rendering. In both cases, the material used is gypsum mortar at a very high temperature, with a high content in anhydrite and possible presence of hydraulic phases.

Throughout history, several attempts have been made to solve the problem of the water interaction in its many forms.

The applied and industrial research has adopted the following main solutions:

- a) To add water repellent substances
- b) To activate natural anhydrites
- c) To add hydraulic additions

The construction work research has applied:

- a) Gypsum mortars with water repellent additions
- b) Alpha gypsum plasters with great hardness or specially formulated ones
- c) Mixtures of lime and gypsum mortar
- d) Using gypsum mortar manufacture in traditional kilns

EXPERIMENTAL STUDY

3. Methodology

The experimental study consists of three parts: characterization of the phases, Physical hydraulicity test and long and medium term tests.

I. Characterization of the phases

From samples from Albarracín (Teruel) a characterization of the traditional gypsum mortar phases in all the cycle stages have been performed:

- a) Raw materials: Red Gypsum rock and Gray Gypsum Rock
- b) Burnt products: Burnt Red Gypsum and Burnt White Gypsum
- c) Hydrated products: Set Red Gypsum Mortar and Set White Gypsum Mortar

Characterization has been carried out by using the following instrumental techniques: X-ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy (MOP), microanalysis scanning electronic microscopy (MEB_EDX).

II. Physical hydraulicity test

Four batches of handcraft set gypsum mortars mixed with the same amount of water have been have been run through a setting treatment in water and at room environment for two different ages: five and twenty weeks test

After this treatment the physical and mechanical properties have been studied and the different mineral phases of the different batches have been analyzed using instrumental techniques.

In addition, industrial gypsum mortars and plasters have been run through the same treatments.

III. Long and medium term tests

Samples of traditional gypsum mortar have undergone different treatments: under water for a prolonged time, another one exposed to the outdoor environment during three years and the other two ones under a water film to analyze the evolution of the mineral phases by means of instrumental techniques.

4. Results and Discussion

I. Characterization of the phases

d) Characterization of the raw materials

The Red Gypsum Stones and the Gray Gypsum Rocks show a high percentage of impurities (between 15-20%). These impurities are of two types:

- a. Crystalline silica (idiomorphic Quartz) and amorphous one.
- b. Clays (interstratified complex such as illite-esmectite) with high manganese and iron content.

Gypsum, as a mineral has in many occasions, a high content of strontium substituting calcium (especially in red gypsum rock). This interchange is mixed at the same time with iron coming from clay impurities. This gives gypsum this singular red colour.

The presence of silica, iron and manganese can produce a decrease in the transformation points of the phase in the sulphate-calcium-water-clay-silica system of the traditional kilns. Therefore, a greater quantity of active anhydrite (high temperature) with less energy can be obtained.

e) Characterization of burnt product:

When the materials are burnt in a traditional kiln, each stone, depending on where it has been placed, is affected by greater or lower temperature, and therefore, some of the stones get more calcined than others.

In the case of the Albarracín gypsum, the lower range, according to the analysis performed by the manufacturer, produces in general anhydrite II (350°) since the quantity of hemihydrate found on the samples of burnt gypsum is extremely low. The upper range can be stated at approximately 900°C, because especially high concentrations of calcium and no sulphur have been found in certain areas; that is, products of thermal decomposition. These two temperature points, 350°C and 900°C can be lower due to the effect of the iron, clay manganese and silica.

High temperatures also evidence the change in the clay masses. The ionic movement of these minerals can be seen, and also the corrosion of the crystalline silica grain borders.

Therefore, in the burning traditional process, an almost total transformation of the gypsum-anhydrite is produced; in addition, a partial activation of the clays and the amorphous silica and a production of certain quick lime are also shown. The phases composition of the traditional Albarracín burnt gypsum mortar can be estimated as the following one:

- 75-85% orthorhombic Anhydrite II, of different sizes and textures, produced by a wide range of temperatures.
- 10-15% of active impurities (silicates and lime)
- 10-15 % of inert impurities (clay and quartz)

In some cases, the morphology of the anhydrite crystals adapts to the initial shape of the gypsum crystals but covering it with many small prisms that can lead to a transformation of gypsum-anhydrite of topotactic type.

The chemical composition of the active impurities is very variable, being, in certain occasions of high manganese content. In general, it is a similar composition to that of the original clays with high manganese content, low in aluminium and constant presence of iron. This can indicate that in the raw

material clays with high initial iron and manganese content, these cations have helped in their own transformation in active phases.

f) Characterization of hydrated products:

Albarracin's gypsums produce highly complex multiphase products. Their greater component when burnt, anhydrite II, is transformed by gypsum hydration. This transformation occurs partially in great size crystals which have more difficulty in being dissolved by the batch water, and it is probable that they slowly hydrate following a topotactic mechanism, regarding the theory of colloidal setting.

Idiomorphic quartz, more present in red set gypsum, suffers border alterations. The active impurities produce hydrated phases rich in low crystalline manganese, with a great morphologic similarity to the CSH gel. Additionally, in its composition, iron, potassium, titanium and manganese in different proportions can also be observed.

A high concentration of calcium has been observed, coming from the thermal decomposition of anhydrite which has been hydrated with the batch water. Also, a carbonation process in a water matrix has started. Many analyses published on traditional gypsum mortars include calcium carbonate contents which are always interpreted as a deliberate addition of lime and gypsum. The internal origin can be due to other source of calcium carbonate, especially in gypsum soils with low limestone content, or in general with poor mortars.

II Physical hydraulicity test

After five weeks of conservation treatment, the test pieces cured under a water film show significant porosity reductions as well as absorption coefficient decreases, associated to important increases in the mechanical strength values.

These test pieces studied by means of instrumental techniques show the transformation of gypsum residual anhydrite, and the formation of hydrated hydraulic phases. These facts imply the porosity closeness and the strength

increase. This tendency is further changed when the treatment is prolonged up to twenty weeks.

In the test pieces cured at lab environment, no significant changes according to age, can be seen.

In the industrial gypsum and plaster mortar test pieces used as reference specimens, there are no changes with hydro treatment, because all the hemihydrate and anhydrite are transformed into gypsum with the setting.

III Long and medium term tests

c) Edometer:

The expansion due to the formation of new hydrated phases in test pieces immersed in water has been measured using an edometer. This test was performed during two years, and the red handmade gypsum mortar and the white one show deformation curves indicating that the process has not yet finished (especially in the red gypsum).

The X-Ray diffraction and the scanning electronic microscopy show that all anhydrite is transformed in gypsum and the hydraulic phases increase. In addition, calcite is formed.

d) Natural ageing

After three years outdoors, at the School of Architecture deck, with a maximum exposure to the atmospheric agents, the X-ray diffraction and the Scanning electronic microscopy indicate that hydration has not been concluded and that greater quantity of calcite is produced. The test piece, as a whole, has an almost ceramic appearance.

Experimental conclusions

- The good performance of the external handcraft gypsum mortar is due to the nature of the mineral phases and to the hydration system of them.
- Albarracin's gypsum is composed by anhydrite and impurities, active and inert, produced by the handcraft manufacture system, in a kiln with a temperature interval of 200°C -1000°C and with constant fuel supply during 36 hours.
- Anhydrite, together with the active impurities set in successive time periods improve mortar physical and mechanical properties throughout time, and in presence of humidity.
- Hydration system is of great complexity and has a slow kinetic when impurities are present.
- Some ions present in impurities affect the hydrating and dehydrating processes.
- The use and feasibility and the physical hydraulicity test is confirmed. The suitability of geological techniques for the characterization of inorganic historical materials is also proven.
- The lime or calcite content found in the analysis of traditional gypsums can come from an internal source of the system.

1	INTRODUCCIÓN.....	3
1.1	Objetivos.....	4
1.2	Plan de trabajo	4
1.3	Interés y oportunidad de la tesis	6

1 INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se centra en el yeso fabricado en hornos tradicionales y empleado históricamente para la ejecución de revestimientos exteriores.

El yeso es un material de construcción cuya materia prima, el aljez, está ampliamente distribuida en el planeta. Es de fácil extracción, tiene una manufactura de escasa tecnificación y resulta relativamente económico.

A lo largo de la historia de la arquitectura el yeso ha sido empleado con profusión, sobre todo en las regiones de abundancia geológica, como es el caso de España.

Su empleo como mortero de revestimiento exterior ha sido común hasta la industrialización, momento a partir del cual dejó de usarse en obra nueva, y tan sólo se ha vuelto a utilizar en restauración, salvo contadas excepciones.

A diferencia de sus equivalentes industriales, el yeso artesanal es un material capaz de resistir de un modo satisfactorio a la intemperie, debido a su menor porosidad, su mayor resistencia mecánica, mejor adherencia y mayor elasticidad. Todas estas propiedades y características vienen en gran medida dadas por el sistema de fabricación (proceso de deshidratación), y por el fenómeno del fraguado (rehidratación) y la consecuente reconstrucción micro y macroestructural del yeso.

En esta tesis se aborda el problema de los revestimientos exteriores de yeso. Este es un problema amplio que puede ser considerado desde distintos puntos de vista y con diferentes enfoques.

En general se puede dividir el problema en lo relativo al material y en lo relativo a la construcción (soporte, ejecución y durabilidad).

Siguiendo una lógica científica, se ha considerado más conveniente comenzar por el estudio en profundidad del material.

Esta investigación es eminentemente experimental, y para ello se ha empleado un método que aúna la tradición investigadora en materiales de construcción con las técnicas instrumentales geológicas que se han juzgado las más adecuadas para comprender la naturaleza íntima del yeso como material de carácter inorgánico.

1.1 Objetivos

Objetivo general:

- Explicar el comportamiento del yeso empleado en revestimientos exteriores.

Objetivos específicos:

- Sistematizar la información histórica sobre yesos al exterior y conocer el sistema tradicional de fabricación del yeso.
- Sintetizar el conocimiento científico y técnico actual sobre el yeso al exterior.
- Identificar las fases constituyentes del sistema mineral del ciclo del yeso tradicional.
- Conocer la evolución de estas fases en contacto con el agua a lo largo del tiempo, a la vez que se miden sus propiedades físicas y mecánicas.
- Dilucidar el concepto de hidraulicidad en yesos.

1.2 Plan de trabajo

La tesis consta de dos secciones de trabajo, la primera de carácter documental y la segunda de tipo experimental, ejecutado en el Laboratorio de Materiales de la Escuela Técnica Superior de Arquitectura de la Universidad Politécnica de Madrid, en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense y en el Centro de Microscopía Electrónica *Luis Bru* de la Universidad Complutense de Madrid.

El estudio documental o de antecedentes, se ha realizado a través del estudio y sistematización de publicaciones consultadas en bibliotecas y en bases de datos científicas y técnicas (fundamentalmente de patentes).

Este estudio de antecedente se ha completado con una campaña de campo para conocer de primera mano la fabricación artesanal, todavía en activo (sobre todo en el pueblo turolense de Albarracín). Así como la visita a edificios restaurados con yeso al exterior y la entrevista con los encargados (arquitectos y constructores) de las intervenciones.

En el estudio de laboratorio se ha procedido en tres partes, agrupadas a su vez, conceptualmente en dos bloques, que corresponden a los objetivos experimentales de la tesis:

- a) Determinación de la composición mineralógica del Ciclo Tecnológico del Yeso. (Materias primas, fases cristalinas de deshidratación y de hidratación). (Primera parte experimentales)
- b) Estudio del comportamiento físico y mecánico a diferentes tiempos de envejecimiento y con distintas condiciones ambientales, analizando las transformaciones minerales. (Segunda y tercera partes experimental).

Para la concreción de los dos objetivos experimentales se han seguido las siguientes actuaciones:

I. Caracterización de fases

A partir de muestras procedentes de Albarracín (Teruel) se ha realizado una caracterización de fases del yeso tradicional en todas las etapas del ciclo:

- a) Materias primas: Piedra de Yeso Rojo y Piedra de Yeso Gris
- b) Productos cocidos: Yeso Rojo y Yeso Blanco Cocido
- c) Productos hidratados: Yeso Rojo Fraguado y Yeso Blanco Fraguado

La caracterización se ha realizado mediante las siguientes técnicas instrumentales: Difracción de rayos-X (DRX), Microscopía óptica (MOP), Microscopía electrónica de barrido con microanálisis (MEB-EDAX).

II. Ensayo físico de hidráulidad

Cuatro poblaciones de yesos artesanales fraguados amasados con la misma cantidad de agua han sido sometidas a un tratamiento de curado en agua y al aire en dos edades, cinco y veinte semanas.

Tras este tratamiento se han medido propiedades físicas y mecánicas y se ha estudiado mediante técnicas instrumentales la evolución de las fases minerales de cada población.

Se han comparado también con poblaciones de yesos y escayolas industriales sometidas a los mismos tratamientos.

III. Ensayos de medio y largo plazo

Muestras de yeso tradicional se han sometido a un tratamiento prolongado de contacto con agua, una en régimen de exposición al exterior durante tres años y otras dos bajo lámina de agua analizando la evolución de las fases minerales mediante técnicas instrumentales.

1.3 Interés y oportunidad de la tesis

En España, y en otros países en los que existe abundancia geológica de yeso, hay un gran patrimonio construido en yeso, con fachadas revestidas de este material.

Para la conservación y la restauración de este patrimonio, conservando tanto sus valores patrimoniales como técnicos resulta necesario que los arquitectos y constructores tengan a su disposición un yeso con capacidad para trabajar al exterior.

La recuperación del yeso al exterior pasa por la industrialización del yeso artesanal con las mismas propiedades físicas, mecánicas y mineralógicas. Y esto sólo será posible si se alcanza un conocimiento profundo del material.

Por otra parte la investigación científica en yesos está prestando un interés muy vivo en el mecanismo de fraguado de anhidritas y en su relación con las propiedades. Este estudio, dado que la fase mayoritaria de los yesos artesanales es la anhidrita, contribuye al debate académico.

Desde el punto de vista del estudio de los Morteros Históricos, el tema de los morteros de yeso ha sido poco abordado y cualquier comunicación en este sentido es recibida con interés por parte de la comunidad investigadora internacional.

Además el yeso presenta unas características adicionales que le hacen atractivo en el momento presente, desde el punto de vista ambiental o de sostenibilidad. (baja energía de fabricación y posibilidad de sustituir a morteros de base de cemento portland).

Es también un material barato que se presta a la autoconstrucción, y de fácil acceso tanto geológico como técnico, lo que lo convierte en un material ideal para la construcción en países de menor desarrollo económico, contribuyendo con esta investigación a la función social de la universidad.

2	ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS CIENTÍFICOS	9
2.1	Historia de la utilización del yeso tradicional en la arquitectura.....	9
2.2	Fabricación artesanal del yeso.....	32
2.3	Materia prima: Los sulfatos de calcio naturales. Geología del yeso	44
2.4	Deshidratación del yeso	66
2.5	Hidratación del yeso	79
2.6	Investigación técnica aplicada a la mejora de los yesos.	97
2.7	Investigación en obra. Casos prácticos de recuperación de yeso al exterior.....	110

2 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS CIENTÍFICOS

2.1 Historia de la utilización del yeso tradicional en la arquitectura

El empleo del yeso en la construcción y en la ornamentación, con altos niveles de calidad técnica y formal, es una de las marcas distintivas de la arquitectura española.

La gran cantidad de yacimientos de yeso, la cultura hispano musulmana que da lugar un arte singular, y el importante trasvase cultural de la tradición italiana durante el Renacimiento, son los pilares sobre los que se apoya esta arquitectura.

En la historia tecnológica del yeso, según Villanueva (2005), se pueden establecer tres periodos bien diferenciados en cuanto a técnicas de fabricación y a productos resultantes: las etapas tradicional, industrial y postindustrial.

En España la industrialización entró tarde en muchas áreas del interior y los yesos tradicionales se mantuvieron hasta el despoblamiento de las áreas rurales debido al la emigración hacia los núcleos urbanos. Este movimiento migratorio tuvo lugar de un modo continuo desde el final de la Guerra Civil española de 1936 hasta los años 70. Época de la que datan las últimas explotaciones semindustriales de yeso (Burg, López y Monjo, 1976).

De un modo paralelo a los fenómenos de industrialización generalizada y migración rural, en el ámbito de los materiales de revestimiento se impusieron el cemento de tipo portland para morteros en el exterior y los yesos industriales para interiores (particiones y revestimientos), por su mayor facilidad de trabajo, su homogeneidad y su menor coste de fabricación (Villanueva, 2005).

Con la intención de enmarcar el estudio de los yesos tradicionales en su dimensión cronológica se desarrolla a continuación una breve historia del empleo del yeso.

2.1.1 Orígenes preneolíticos, Mesopotamia, Egipto y Oriente Próximo

El yeso parece ser el primer material cementicio fabricado deliberadamente por el hombre. En Catal Hüyük en el 7000 a C. (una de las primeras ciudades de la humanidad) en Anatolia (Turquía), se han encontrado restos de yeso en muros, suelos y techos de viviendas. (Gárate, 1999).



Figura 2-1. Vista general de la excavación Building 77 en Catal Hüyük. Tomada de la página web oficial del *Catalhöyük Research Project*.

Aunque la invención del yeso como conglomerante pudo producirse con anterioridad (Epi-Paleolítico), su difusión, organización de la producción y las industrias primitivas, tuvieron lugar en el Neolítico Pre-Cerámico¹ del Oriente Próximo, como lo prueban las evidencias analíticas de fragmentos arquitectónicos (y de otros usos), en las excavaciones de Ali-Kosh (Irán) y de Abu-Huyera (Siria), entre otras. (Kingery, Vandivier y Prickett, 1988).

En Jericó (6900 aC), y otros asentamientos neolíticos en Galilea se cita la “Cultura de los suelos de yeso” o “Pueblos de los suelos pulimentados”. También se han documentado piezas escultóricas en yeso. Posteriormente en Asiria emplearon mezclas de yeso y tierra para revestimientos. (Gaspar, 1993)

Según Davey, (1961) en las excavaciones arqueológicas de Hassuma, Matarrah, Baghuz, Eridú y Siyalk en Mesopotamia e Irán, se han datado con fecha de 5000 a C, yesos en revocos y enlucidos. En Uruk sobre el 4000 a C se han hallado revestimientos de yeso en palacios y templos.

En Egipto, dada la abundancia geológica su uso fue bastante generalizado como material de decoración y ornamentación, por ejemplo en revestimientos de madera (sarcófagos) y de piedra (Busto de Nefertiti). La pintura egipcia emplea en ocasiones el

¹ Después del establecimiento de poblaciones sedentarias con cultivos organizados y ganadería doméstica, pero antes de la fabricación de utensilios cerámicos.

yeso como base. La pintura egipcia se realizaba sobre una base de barro, de cal o de estuco de yeso (Davey, 1961).

La presencia y el uso del yeso como conglomerante mayoritario en Egipto es un tema científico bien documentado y conocido. La primera referencia es de Wallace (1865), y es recogida y transmitida en toda la bibliografía a través de Choisy (2006)².

En los yacimientos del Nilo, se hallaron juntas en bloques del Templo de Amon en Karnak (2000 aC) con restos de anhidrita en el análisis mineralógico lo que prueba el empleo de productos de alta temperatura. En la Pirámide de Keops se encontraron yesos rojos en forma de estuco satinado, también en las pirámides de Khufu, Kefren y en la Esfinge de Gize, el yeso se usa como pasta de junta entre sillares (Gárate, 1999).

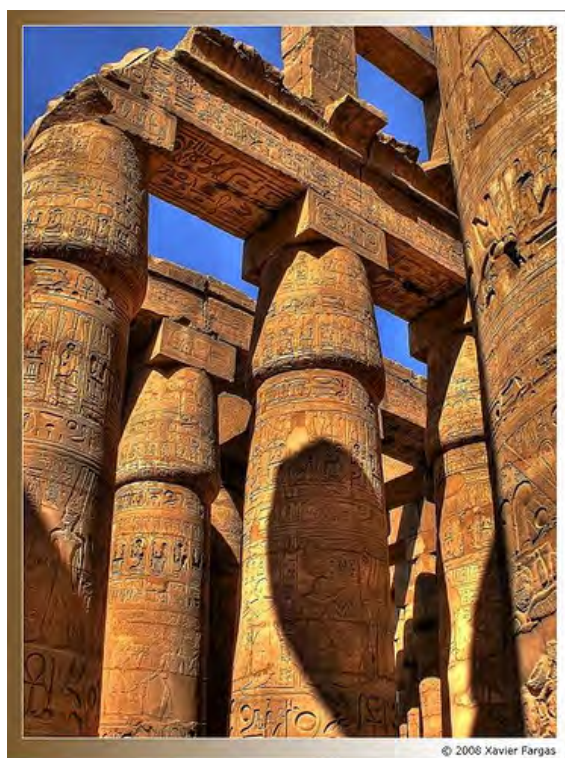


Figura 2-2. Sala Hipóstila del Templo de Amon en Karnak. Tomada de flickr, Xavier Fargas.

El equipo de Ghorab, Ragai y Antar, publicaron una serie completa de análisis sobre muestras de las pirámides de Gize y de la Esfinge y el templo adyacente, mediante

² Edición del CHEOPU y el Instituto Juan de Herrera del original francés de 1904.

técnicas instrumentales en cinco partes (1986-1989), demostrando que los morteros egipcios estaban compuestos por un yeso con silicatos cálcicos y con anhidrita.

Según el tipo de aplicación se habla de yesos de colocación a base de anhidrita insoluble, como *lubricante* entre sillares; de yesos de acabado, fundamentalmente de semihidrato, usados en tabiques y juntas; y yesos de decoración, en forma de morteros con arena caliza muy seleccionada.

Se atribuye a los egipcios la invención de las técnicas de vaciado de yeso, que permiten la realización de modelos escultóricos reproducibles varias veces, conocidos en algún caso como *calcos*. Estos vaciados fueron exportados a Grecia y Roma, con gran difusión (Bruquetas, 1994).

En el Palacio del Rey Herodes en Massada (Israel), se han analizado recientemente los morteros de junta y revestimiento confirmando la presencia mayoritaria de yeso en su composición. (Shalom, 2005).

2.1.2 Yacimientos prerromanos en España

En la Península Ibérica en el yacimiento Íbero de Cullar de Baza, en la actual provincia de Almería, se está trabajando sobre restos de lo que probablemente fuera un horno de yeso, siendo una de las primeras construcciones con intención industrial de nuestra geografía. (Teresa Chapa, Departamento de Prehistoria UCM, sin publicar).

Las Damas de Baza, Elche y el Cerro de los Santos (siglo IV aC) presentan yeso como base de las policromías o de los restos de éstas. (Cabrera, 1991).



Figura 2-3. Imagen de la Dama de Baza, tomada de Flickr-Archeo-Bajr.

En el yacimiento de El Cabezo de la Cruz de la Muela (Zaragoza), se han encontrado restos de argamasas con un elevado contenido en yeso, tanto en morteros de junta como en revocos, mezclados con arena y con adiciones de cal (Alloza y Marzo, 2005).

Análisis mediante técnicas instrumentales publicados por Parra-Guijarro et al (2006) demuestran la existencia de yeso como material mayoritario en los revestimientos hallados en los yacimientos funerarios de Montemayor (Córdoba), y de Tutugi-Galera (Granada), ambos de la cultura Íbera (Siglos VIII aC y IV aC, respectivamente).

2.1.3 Grecia y Roma

De Egipto pasaron al mundo de los griegos muchas tradiciones constructivas, entre ellas la del uso del yeso. En la época minoica hay restos de estucos de yeso pintados, en el palacio de Knossos formando parte de revestimientos de suelos. (Gárate, 1999)

También morteros hidráulicos de cal, yeso y arena, así como otro tipo de técnicas con adiciones orgánicas, tipo encáustica. En zonas cercana al mar se emplearon morteros con adiciones puzolánicas naturales (tierra de Santorin).



Figura 2-4. Pavimento en el salón del palacio de Knossos. Tomada de Flickr-pako.

Los revestimientos de yeso se emplearon en muchas ocasiones con intención de homogeneizar y proteger superficies, pudiendo darse una intención de imitación de materiales de alto valor, como los mármoles.

Teofrasto (327-287aC), discípulo de Platón y Aristóteles, en su tratado “*Sobre las Piedras*”, cita los yacimientos de yeso de Chipre, Fenicia y Siria, así como los tipos de trabajo que se pueden realizar con este material, también habla de la posibilidad de su reutilización. Teofrasto indicaba en su tratado la posibilidad de recuperar los revestimientos de los edificios antiguos en yeso sometiendo el material de estas obras a una nueva cocción y de ese modo poderlos reutilizar en forma de enlucidos exteriores. (Compagnons, 1994)³.

Esta polivalencia del yeso como material de construcción fue recogida también por autores romanos como Catón el Viejo o Columela, aunque es Plinio el Viejo (23-79) el que recogiendo la tradición de Teofrasto cita el material en su *Historia Natural*, refiriéndose al yeso como material de uso corriente en la decoración de bóvedas y techos.

Los etruscos emplearon el yeso en decoraciones de tumbas abovedadas, tradición que se extendió en Roma aunque con la cal como material de base.

³ Assotiation ouvrière des Compagnons du Devoir: Asociación obrera de tipo gremial francesa, con sede en París, que publicó en 1994 una enciclopedia de oficios (*Encyclopédie des Métiers*) con dos volúmenes dedicados a las técnicas de yeso (*La plâterie, le staff et le stuc*).

El empleo del yeso era fundamentalmente ornamental. Se tiene noticia del oficio del *gysarius* o del *plastes gysairus* gracias al Edicto de *máximus pretiis rum venalius* de Diocleciano en el año 361 d C, que marcaba el sueldo de un moldeador de yesos, situándolo a la par que otros obreros especializados. También son romanos los términos *tector* (estucador) y *albarius* (el que da el enlucido) (Compagnons, 1994).

En Siria estas técnicas de modelado tienen su máximo desarrollo y esplendor.

También San Isidoro en sus Etimologías recoge la palabrea *plastice* definiéndola como la decoración de en las paredes con figuras o moldeados de yeso. (Villanueva y García 2001)

En el Imperio Romano, se explotó en Segobriga (Guadalajara-Cuenca) un importante yacimiento de *lapis specularis*, yeso espejuelo que se transportaba hasta Roma pues era de calidad superior al de Sicilia.

En varias villas se han encontrado restos de decoraciones en yeso, por ejemplo en Alicante fueron halladas piezas con decoraciones geométricas y naturales (Villanueva y García, 2001). En la Tumba de los Valerii en Pancrati se encontraron fragmentos de casetones finamente labrados. Así como en las termas romanas de Bilbilis (Calatayud, Zaragoza).



Figura 2-5. Termas romanas de Bilbilis (Calatayud, Zaragoza).

Tomada de Flickr-Toño Vicén.

Se han analizado morteros romanos en Aragón con alto contenido en yeso en los yacimientos de Urrea de Gaén (Teruel), Velilla de Ebro (Zaragoza), La Cabañeta del

Burgo de Ebro (Zaragoza) y Bílbilis (Calatayud, Zaragoza) como morteros de junta, pavimentos y revocos (Alloza y Marzo, 2005)

2.1.4 Persia

Las regiones mesopotámicas son las que desarrollan con mayor profusión la tecnología de fabricación y empleo del yeso.

Especialmente importante para España es la tradición sasánida del Imperio de Persia, (en la actualidad territorios de Siria, Jordania, parte de Irak e Irán), por su influencia en el arte hispanomusulmán.

La dinastía Sasánida gobernó Persia entre los siglos III y VII construyó palacios y templos con unos principios formales y constructivos muy definidos, entre los que entra el yeso como material tanto de ornamentación como en las fábricas y en sus revestimientos. Las decoraciones en yeso tienen influencia helenística pero incorporan la repetición que genera simetría geométrica como variante propia. Se trata de un movimiento de transición e integración que recoge la tradición constructiva greco-romano-bizantina de estucos en cal y la une a la tradición mesopotámica de la albañilería con yeso como material de juntas y de revestimiento y ornamentación (Davey, 1961).

2.1.5 Principios del Imperio Islámico: Omeyas y Abasíes

Los árabes desarrollan un imperio de amplias dimensiones geográficas (desde India hasta la Península Ibérica), en poco tiempo y sin una tradición arquitectónica propia. De modo que cuando se consolidó la dominación islámica, durante la dinastía Omeya, con capital en Damasco, surge la necesidad de realizar construcciones representativas, con intenciones y significados políticos y estéticos. Para la ejecución de estas obras acudieron a las tradiciones constructivas que pusieron en común y este arte variado y versátil lo extendieron a lo largo de su territorio, con gran incidencia de los materiales y las técnicas locales.

Un ejemplo interesante es el Alcázar Omeya construido sobre la antigua Ciudadela Romana de Amman (100-400dC), en la actual Jordania. En este edificio se pueden observar propuestas formales sasánidas y técnicas de yeso con materiales romanos y bizantinos. El yeso se encuentra en revestimientos, en el interior de fábricas y en elementos prefabricados usados en la confección de arcos. (Almagro y Arce, 1996), (Almagro, 2001).

Una obra similar y contemporánea es el Castillo de Qasr al-Jarrama, en el desierto jordano.

Con la entrada de la dinastía Abasí, la capital del imperio musulmán se traslada a Bagdag, generando un nuevo foco de construcción con yeso, destacando las decoraciones en yeso en relieve (yeserías) de Samarra (Irak), y Sedrata (Argelia) (Davey, 1961).

2.1.6 Emirato y Califato de Córdoba

A través de los árabes la construcción en yeso se extiende por la Península Ibérica, arraigando especialmente en las regiones con mayor riqueza natural en yacimientos de yeso, como son Andalucía, el Levante y Aragón. Su empleo es generalizado en Aragón en tapiales, material de junta en fábricas resistentes, guarnecidos y enlucidos interiores y exteriores y pavimentos.

Durante la época califal, aunque la riqueza ornamental se da fundamentalmente en piedra tenemos algunos ejemplos como decoraciones en yeso en la ampliación de Alxakan II, de la Mezquita de Córdoba. También era frecuente el empleo del yeso como material de repaso de piedras porosas.

2.1.7 Reinos de Taifas, Almorávides, Almohades y Nazaríes.

El empleo del yeso en las regiones yesíferas gobernadas por musulmanes se generaliza, tanto en empleos de interior como de exterior, destacando el Palacio de la Aljafería en Zaragoza (Siglo XI) y la Alcazaba de Balaguer (Lérida) con muchas similitudes formales y materiales con la Aljafería. Con la llegada de los Almorávides y la reunificación de los reinos musulmanes se produce un movimiento de artistas y artesanos desde al-Andalus hacia el norte de África, llevando las técnicas decorativas en yeso a las nuevas mezquitas de Trecemen, Fez, Marrakesh y Argel.



Figura 2-6. Yaserías en el palacio de la Alfajería. Tomada de Flickr-Batigolix.

Los Almohades deciden situar su capital en Sevilla, desarrollando su arquitectura. El patio del Yeso, en el Alcázar de Sevilla presenta celosías exteriores de yeso.



Figura 2-7. Patio del Yeso del Alcázar de Sevilla. Tomada de Flickr-amarola.

Restos islámicos con una cronología todavía en estudio de una posible fortaleza árabe en el centro de la Península (Poblado musulmán de Los Casares, Riba de Saelices,

Guadalajara) están siendo excavados en la actualidad, en este contexto de estudio se han analizado morteros de argamasas de fábrica y pavimentos, en el Laboratorio de Materiales de la ETS. Arquitectura, resultando una composición de yeso con anhidrita y cuarzo (Sanz, 2002)⁴.

Almagro (2001) recoge, en un trabajo general sobre bóvedas en Al-Andalus, la que él considera como la primera bóveda tabicada en la Península Ibérica, en el yacimiento de Siyasa (Cieza, Murcia), en unión con la escalera de la casa nº10 de la excavación.

Más adelante, los Nazaríes establecen su capital en Granada, construyendo la Alhambra, con numerosos ejemplos de yeso en morteros y decoraciones tanto interiores como exteriores. Según Cardell y Navarrete (2006) en este conjunto se distinguen dos técnicas constructivas para los yesos, correspondientes a etapas diferentes de la construcción: yeso tallado en fresco en el Palacio del Partal (hacia 1300) y yeso colado en el Patio de los Leones (segunda mitad del siglo XIV). Rubio (2002), en su tesis doctoral sobre las yeserías de la Alhambra concluye que éstas fueron realizadas con yesos gruesos y finos, sin aditivos en masa, y que tras su ejecución se les practicaron tratamientos de conservación en superficie (pátinas naranjas) y fueron en algunos casos policromadas⁵.

⁴ Informe de laboratorio inédito.

⁵ Para análisis detallados de los pigmentos en las policromías puede consultarse Rubio (2002) y Cardell y Navarrete (2006).



Figura 2-8. Yeserías en la Alhambra (Granada). Tomada de Flickr-czecz.

Un caso especial de técnica artesanal en yeso lo constituyen los mocárabes o piezas de fabricación por moldeo que dan lugar a decoraciones en cascada a partir de un sistema o juego de piezas de diferentes formas y tamaños que se van encajando en varias posiciones posibles.



Figura 2-9. Cúpula de mocárabes en la Alhambra. Tomada de Flickr-paulseen.

En conjuntos amurallados musulmanes como Albarracín (Teruel), las argamasas de unión de la mampostería y en algunos casos revestimientos exteriores fueron fabricados en yeso (Alloza y Marzo, 2005). Estas autoras también señalan la existencia de revocos con un alto contenido en yeso (73%) en la necrópolis de María de Huerva (Zaragoza). Así como en la plaza de la judería en Teruel.

2.1.8 Reinos medievales cristianos en España

En la España medieval cristiana, también se han encontrado restos de yesos al exterior, documentados y analizados, como los de las murallas de Moya, Cuenca (Villanueva, Mora y Sanz, 2005), cuya composición responde a la de los yesos con anhidrita y un contenido muy elevado de impurezas arcillosas y silíceas.

En Toledo son muy importantes las yaserías de la Sinagoga del Tránsito y de Santa María la Blanca (Villanueva, 1996).

El ejemplo más temprano de la decoración en yaserías mudéjares es el de la Capilla de la Asunción del monasterio de las Huelgas (Burgos) al que siguen las del Convento de Santa Clara de Tordesillas (segunda mitad del siglo XIV) (Caviró, 2006).

Correspondiendo al llamado Mudéjar Toledano, Villanueva (1996) cita las yaserías del Patio de los Naranjos de la catedral de Sevilla (segunda mitad del siglo XIV), las del Alcázar de Sevilla (siglo XIV) de *Pedro el Cruel*, y las de los sepulcros de *Fernán Pérez* (1242) y *Fernando Gudiel* (1278).

En Aragón se han encontrado yesos al exterior en las Iglesias mudéjares de San Gil y de Santa María Magdalena de Zaragoza, así como en el Castillo de Ayllón de Uncastillo (Zaragoza), en la ermita de Frescano (Zaragoza) y en la Iglesia de San Martín (Teruel) (Alloza y Marzo, 2005).

Bustamante y Sánchez Rojas (2007), han realizado análisis mineralógicos a muestras de la Iglesia de San Pedro de los Francos de Calatayud (Zaragoza), en los que se evidencia la presencia de yesos multifásicos con impurezas arcillosas. Es interesante observar la presencia de anhidrita sin hidratar.

2.1.9 Edad media en Francia y en Alemania

En la Francia medieval se pueden localizar dos polos de actividad en la construcción en yeso, uno es la región parisina y el otro la Provenza.

Los morteros de yeso fueron utilizados en las catedrales francesas de Chartres y Bourges en el principio del siglo XIII según demuestran análisis realizados por Adams,

Kneller y Dollimore (1992), estos análisis contradicen la literatura histórica que ampliamente habla de los morteros de cal como únicos materiales de las argamasas de las fábricas de las catedrales francesas.

Una carta real indica el dato de que en París en 1292 había dieciocho canteras de yeso en explotación, empleándose el yeso en revestimientos, forjados de pisos, tabiquería y chimeneas. Dando lugar esta abundancia y profusión al término *Plaster of Paris*, con el que se exportaba a Inglaterra⁶ (Compagnons, 1994). De esta época datan numerosas ordenanzas, decretos y reglamentos concernientes a la correcta utilización del yeso y destinados a velar por la calidad del material y el control de los precios. Estas ordenanzas se sucederán a lo largo de los años y serán sancionadas por los distintos reyes de Francia, dada la importancia económica que suponía para la región de París todo lo concerniente a la extracción, fabricación y comercio del yeso procedente de las canteras de la capital⁷.

En 1481 se anexiona al reino de Francia la otra gran región yesífera, la Provenza, con yacimientos de menor importancia que los de París, pero también explotables, concretamente en la zona de Aix-en-Provence. Son numerosos los estudios de historiadores basados en documentos mercantiles que demuestran el empleo del yeso y la importancia de esta industria en el área (Compagnons, 1994). Incluso tras las pestes del siglo XIV, y la Guerra de los Cien Años, el yeso, debido a su facilidad de fabricación y empleo y su rapidez en la puesta en obra, es el material preferido en la reconstrucción de las ciudades.

Otros centros secundarios de producción y aplicación de yeso en Francia son Rouen, Dijon, Montpellier, Nimes y Toulouse

En el norte de Alemania en la región de Lubeck muchas fábricas de ladrillo o de mampostería están construidas con morteros de yeso, debido a la ausencia de calizas en su geografía (Livingston et al, 1991). También se reseñan morteros de yeso en Luneberg y en el Harz. Estos yesos fueron principalmente fabricados a alta temperatura según los estudios de Middendorf (2002), que los analiza en

⁶ En 1666 tuvo lugar el gran incendio de Londres, a partir del cuál se promulgó en Francia, por edicto real, el empleo del yeso como material de revestimiento protector (Compagnons, 1994).

⁷ Un dicho popular francés que se refiere a la abundancia de yeso dice: « *Plus de Montmartre à Paris que de Paris à Montmartre* » (Hay más de Montmartre en París que de París en Montmartre, traducción del doctorando).

construcciones religiosas medievales. Este autor cita además de los anteriores, los yacimientos de la región de Franconia.

Arens (2002) por su parte cita además la cuenca de Turingia como una zona de abundancia de morteros de yeso en fábricas al exterior. También recoge en su tesis (Arens, 2002), que la iglesia luterana de Hanover realizó una investigación sobre sus edificios dando como resultado que más de 300 edificios en el norte de Alemania tienen yeso aplicado en paramentos exteriores, de los cuáles un tercio tiene un contenido en yeso superior al 80%.

2.1.10 Renacimiento y Barroco. Influencia Italiana

Con el descubrimiento de los estucos de la Domus Aurea de Nerón a principios del siglo XVI comienza una nueva etapa para las decoraciones basadas en yeso y cal. Rafael y Giovanni de Udine, bajo el patrocinio de los papas Julio II, Leon X y Clemente VII realizan estucos para las obras de Bramante y sus sucesores en el Vaticano, también en edificios civiles como la Villa Madama, en Roma o el Pallazo Vecchio en Florencia. La técnica del estuco cobra popularidad y se difunde por el resto de Europa.

En España dada la entrada de maderas finas y metales nobles hace que el estuco no se extienda demasiado durante el renacimiento, predominando los dorados sobre madera y yeso. Además las técnicas constructivas siguen los patrones mudéjares produciéndose un momento de llegada de artistas que trabajan a la manera italiana frente a artesanos españoles. (Beard, 1983)

Jerónimo del Corral trabaja en Medina del Rioseco y en Medina del Campo. Como exponentes de la técnica italiana muchos estucadores del círculo del pintor Pablo de Céspedes como Juan Martínez Montantes, Juan de Oviedo y Miguel de Zumárraga, que trabajaron en la iglesia de Santa Clara en Sevilla.

En la segunda mitad del siglo XVII, el barroco entra plenamente en España de la mano de la Familia Churriguera y sus colaboradores, que realizan estucos en la iglesia de la Encarnación de Madrid, en la Catedral de Salamanca y en la Sacristia de la Cartuja de Granada (con diseño de Luis de Arévalo). En Sevilla Leonardo de Figueroa también emplea el estuco como forma decorativa.

El estilo italiano de los estucos de los techos de las iglesias de Granada y Sevilla es copiado en México en las de Puebla y Oxaca, según Beard (1983).

Durante los Siglos XVII y XVIII fue frecuente el empleo del yeso en bóvedas tabicadas y encamonadas (Villanueva, 2005).

Cabrera (1992), expone los resultados de los análisis que realizó a diversos monumentos españoles con policromía sobre piedra, con capas de preparación de yeso, la mayoría atribuidas a recubrimientos del siglo XVI, en muchas ocasiones sobre pinturas anteriores. Entre los lugares citados se encuentran los Portales de la Catedral de León, la Portada del Obispo de la Catedral de Palencia, el Pórtico Occidental de la Catedral de Oviedo, el Pórtico de la Gloria y la Puerta Santa de Santiago y la Portada del Perdón de la Catedral de Sevilla. Estas preparaciones seguían la tradición de la pintura hispanoflamenca sobre tabla.

Otro grupo de edificios tienen un recubrimiento de yeso con ocre de óxidos de hierro, sobre piedra como base también a policromías. A este grupo pertenecen: la fachada de San Gregorio y San Pablo en Valladolid, la fachada del Palacio del Infantado en Guadalajara y la Portada de Poniente de la Iglesia Parroquial de Torrelaguna (Madrid).

En la Iglesia de San Pedro Apóstol de Polvoranca (Siglo XVII), se ha analizado yeso en los morteros de junta en la fábrica de ladrillo vista, estos análisis han detectado la presencia de anhidrita en los morteros, de modo que el yeso debió de ser fabricado a alta temperatura (Vela, Sanz y López, 2008).



Figura 2-10. Iglesia de San Pedro Apóstol de Polvoranca (Leganés, Madrid). Yeso como mortero de juntas en fábrica vista. Siglo XVII.

La torre mudéjar de Utebo tiene según Alloza y Marzo (2005) morteros de trabazón de yeso de época barroca. Para estas autoras revestimientos barrocos de la Iglesia de Santo Tomás de Villanueva (Zaragoza) y del Monasterio de Rueda (Zaragoza) son de yeso con adición de cal.

En la Iglesia Parroquial de Balconete (Siglo XVII, Guadalajara), fue hallada una cornisa volada de yeso, expuesta a la intemperie, analizada en el Laboratorio de Materiales de la ETS. Arquitectura-UPM, cuya composición química era la de un yeso tradicional, con contenido en carbonato cálcico e impurezas (Villanueva, 1999).

En cuanto a la fabricación del yeso en el tratado atribuido a Juanelo Turriano (Turriano, 1983)⁸ se puede leer el siguiente párrafo:

“El yesso si se cueze mucho se buelve calcinoso y dura mucho mas a quajarse y gasta las manos a los que le tractan, el yesso que una vez ha sido puesto en obra y buuelto a cozer es maravilloso para fundamentos y donde ay humedades que se defiende, que entra en el, porque cobra dureza como piedra es para hazer suelos muy excelentissimo este yeso biscocho, porq’ jamás se desgrana, ni se quebraja, ni le penetra la humedad en el; este hyesso durale mucho el quajarse, mas dempues de quajado se buelve como un hierro, que no sera batante ninguno á hincar un clavo en el suelo hecho de hiesso biscocho.

Fray Lorenzo de San Nicolás citado por Díez (2004) respecto a la fabricación del yeso escribe:

“En la forma de cocer el yeso va mucho en la experiencia, porque no todos los yesos han menester un mismo fuego, aunque he hallado autores que señalan el tiempo que ha de arder; mas no es cierta la doctrina porque al paso que el yeso es más duro y apretado ha menester más fuego del que ha de menester viene a no ser tan tenaz ni apretar tanto y así me remito a la experiencia de los naturales como en los demás materiales he dicho.”

Ambos autores, como se comprueba en la lectura de los pasajes reseñados hacen referencia a las diferencias de comportamiento de los yesos según sea el tipo de cocción que sufren.

2.1.11 Siglos XVIII, XIX y XX

Durante el siglo XVIII, la tradición del estuco continúa en paralelo a una decoración en mármoles, trasladándose muchos desde el campo de la escultura y la marquetería lapidaria al de los revestimientos de yeso. Así encontramos por ejemplo pavimentos continuos como en el Salón del Comedor del Palacio de Aranjuez, los estucos de la iglesia de San Miguel de Madrid, los del Palacio de Linares, también en Madrid, o la portada del Palacio del Marqués de Dos Aguas, realizada en alabastro y estuco al exterior realizada en 1740 en Valencia.

⁸ Edición facsímil transcripción del manuscrito del siglo XVI atribuido a Juanelo Turriano (*Pseudojuanelo*)



Figura 2-11. Pavimento taraceado de yeso en el Palacio de Aranjuez (Madrid).

Tomada de Fillickr-alba y toyo.



Figura 2-12. Fachada del Palacio del Marqués de Dos Aguas (Valencia).

Tomada de Flickr-tequilaysal.

La tradición italiana del *estuco mármol* y *escagliola*, responden a la intención de imitar mármoles con mezclas de yesos y áridos de un modo continuo en el caso de los estucos y en forma de taraceado en el caso de la *escagliola*. De modo que se da una relación de conocimiento e inspiración entre los talleres y gremios de estucadores y los

Laboratorios de Mosaico y Piedras Duras de Florencia. Esta tradición será exportada a Francia, Austria, Alemania del Sur, España y Portugal (Compagnons, 1994). Las obras más importantes de los escayolistas barrocos se encuentran en Baviera (Sur de Alemania), y en la Emilia Romana (Norte de Italia), en donde se encuentran las grandes fábricas de marquetería lapidaria siguiendo la tradición romana del *opus sectile*, que sirve de modelo para los escayolistas. Era habitual la combinación de un fondo en estuco mármol con decoraciones en escayola. Estas técnicas eran aplicadas tanto en paramentos verticales, como en pavimentos, existiendo numerosos ejemplos sobre todo en Alemania, dado que en los países mediterráneos, pese a tener buenos ejemplos, competían con la abundancia natural de mármoles (Compagnons, 1994).

Respecto a las composiciones de estos yesos, era habitual el empleo de adiciones orgánicas como colas y goma arábica para endurecer el estuco y para retrasar el fraguado y permitir el pulido. En cuanto al yeso empleado era muy importante su blancura y su capacidad posterior para el brillo, de modo que se recurría en muchas ocasiones a alabastro muy puro y muy blanco, con unas cocciones muy controladas.

Martín (2004) en su artículo sobre restauración de bóvedas barrocas, cita las bóvedas de yeso del Colegio de Basilio y la capilla ojival del Seminario Nuevo, ambas en Alcalá de Henares (Madrid) y la iglesia de santa María de Castro Verde (Zamora)

Luxan, Dorrego y Laborde (1995) analizan los antiguos morteros de yeso de la Iglesia de Santa Engracia en Zaragoza (S. XVIII) describiendo la aditivación con sustancias orgánicas y cal como procedimiento habitual que llaman trabadillo⁹.

De esta época es el tratado de Juan de Villanueva “Arte de Albañilería”, aunque su publicación fue llevada a cabo en el siglo XIX. Villanueva (1984)¹⁰ dice textualmente:

“Muchas son las mezclas y composiciones que se hacen con la cal y yeso para los blanqueos y guarniciones de molduras, ya sea por lograr su mayor blancura, permanencia, lustre ó pulimento, ya sea para colorirlas imitando mármoles capaces de pulimentos. A las unas mezclas llámase siendo de yeso, yeserías de cal estuco; y de la mezcla de unos y otros en ciertas dósís y composiciones se forma la escayola colorida, con la que se imitan los mármoles. [...]

⁹ El trabadillo consiste en la generación de un jabón cálcico, a partir de la reacción de un ácido graso, con el hidróxido cálcico que actúa como base (ácido más base igual a sal más agua).

¹⁰ Edición de Ángel Luís Fernández sobre el tratado publicado en 1827

La escayola necesita de otras composiciones, que reservo por no ser acomodadas al genio de nuestros oficiales, y más propias á la paciencia de los italianos, que hacen especial estudio y ganancia en esta especie de trabajos. Las obras de yesería son mas de nuestro genio, y esta especie se ha trabajado en lo antiguo con facilidad, limpieza y hermosura toda suerte de molduras y adornos, como se ve en Andalucía, particularmente en las obras que nos restado de los moros, que sin duda hacían vanidad de estos trabajos, como aparece en lo que se conserva en la Alhambra de Granada [...]

La mucha abundancia y bondad el yeso en España, y la mayor facilidad de su empleo, respecto á las maniobras precisas en los estucos de cal, haría se prefiriera este material para esta obras delicadas.”

Las fachadas de los distritos centrales de París, manteniendo una tradición medieval, se realizan en esta época con morteros de yeso, cal y arena, siendo el yeso el material predominante. (Raymond, 1986), las proporciones citadas por este autor tras análisis químicos son: una de cal, dos de arena y tres de yeso (dosificación en volumen)¹¹.



Figura 2-13. Fachadas de revestimientos exteriores de yeso en la Plaza de los Vosgos en París (Francia). Tomada de Flickr-Paris-Lion05.

En el Portugal ilustrado el Marqués de Pombal creó la Cátedra de Diseño y Estuco en relación a las Reales Fábricas (1764), lo que permitió un intercambio artístico y tecnológico con Italia en el marco del cuál artesanos italianos trabajaron en Portugal,

¹¹ Esta dosificación no distingue si se trata de una mezcla artificial (dosificación *sensu stricto*.) o natural (por mezcla en la piedra de yeso de impurezas calizas y síliceas o por descomposición del sulfato de calcio en la cocción).

especialmente en la imitación de mármoles, maderas y bronce mediante la técnica del estuco y la *escagiola* (Malta da Silveira, Veiga, Brito, 2007). En el siglo XIX, en Portugal, al igual que en otros países europeos los nuevos gustos decorativos románticos dan lugar al empleo del yeso en la decoración produciendo escenarios lujosos de aspecto neomanuelino y de inspiración arabesca¹².

Desde mediados-finales del XVIII hasta principios del XIX comienza a producirse un cambio tecnológico que afectará de un modo importante a los materiales conglomerantes. En Inglaterra se comienzan a aplicar los cementos naturales y artificiales a obras hidráulicas, (Smeaton 1756 en el Faro de Eddystone), Parker en 1796 patenta el Cemento Romano, y Asprin en 1824 el cemento Portland, nace así una nueva etapa en la historia de la construcción. En 1839 Vicat publica sus trabajos sobre la hidráulica, obteniendo la formulación química de las cales hidráulicas y de los cementos naturales. Johnson en 1844 patenta el método de obtención de cemento portland a alta temperatura en horno rotatorio (Jones, 1996).

La piedra artificial se empieza a fabricar en taller sustituyendo a los estucos. Los cementos y cales hidráulicas desplazan a las cales aéreas y a los yesos en los revestimientos exteriores.

En edificios históricos alemanes con yeso al exterior del Siglo XVII-XVIII, sobre una base medieval, como la Iglesia de Johannes-Servatius en Pöhlde, y en la de San Ciriaco de Dorste se superponen morteros de yeso de edades medievales y modernas con morteros de cemento (Arens, 2002)

Salvo Alemania y algunas zonas de la antigua Unión Soviética el uso del yeso en pavimentos también se abandona. Se patentan mezclas especiales que se comercializan industrialmente (Cementos Keene, Parian...), y también se desarrollan los másticos a base de aceites y ligantes de colas animales de más fácil aplicación y menor coste que los estucos. En Inglaterra estos productos se quedarán con el mercado.

En Inglaterra y en Estados Unidos, no se mantuvo la tradición del empleo de pavimentos de yeso, como en Alemania, sino que se desarrollaron otro grupo de materiales de base sulfato cálcico conocidos como *Hard-finishing Cements*. Pero el

¹² En España se trata de las decoraciones de estilo neomudéjar. En el mundo anglosajón se emplean los términos *Moorish Style* o *Muslim Art* para la ornamentación de imitación de yeserías y mocárabes.

estudio de las composiciones y tratamientos de estos productos denota su relación con los yesos de pavimentos o yesos hidráulicos (*dead-burned plaster*). La única diferencia entre ambos grupos de productos es que mientras en los yesos de pavimentos la fabricación es a partir de un yeso puro, en los yesos duros anglo-americanos se mezclan con alumbre o materiales similares. Todos tienen alta dureza, fraguado lento y son cocidos a altas temperaturas.

El producto más representativo de este grupo es el *Keene's cement* patentado por Keene en 1836 en Inglaterra. Es un ligante blanco a base de yeso, obtenido de remojar escayola (Plaster of Paris) en una solución acuosa caliente de alumbre (sulfato doble de aluminio y potasio), o en una solución de sulfato de aluminio, siempre con exceso de agua. Se seca el producto y se vuelve a cocer a una temperatura entre 400 y 500 grados Celsius, moliéndose finamente.

Entra dentro de los conglomerantes que en Estados Unidos se conocen como “hard burnt cement”, es decir productos de deshidratación completa. Existe en la actualidad una norma ASTM que regula estos materiales: C61/C61 M-00 Standard Specification for *Gypsum Keene's Cement*, que especifica su uso como base de preparación de soportes y superficie de acabado de revestimientos de yeso.

Este tipo de yeso está considerado como de alta calidad, de extraordinaria dureza superficial y con buenas condiciones de nivelación y planeidad. La normativa pone especial interés en la expansión de fraguado, lo que nos permite suponer que durante el proceso de puesta en obra el material todavía está transformando anhídrita a yeso.

En Alemania a principios del siglo XX se comercializó un yeso de similares características denominado Marmorgips o Marmorzement (Compagnons, 1994).

El cemento *Parian*, patentado por J. Keating se fabricaba de una manera similar, pero en una solución de bórax (Biborato de Sodio) en lugar de alumbre, también se puede hacer mezclando el bórax y el yeso en estado seco y calcinando la mezcla y moliendo.

El cemento *Martin* se fabricaba mezclando yeso con carbonato de potasio o carbonato de sodio. El cemento *Mack*, consistía en yeso totalmente deshidratado, con una adición del 0,4% de Sal de Glaubert (sulfato de sodio), o de sulfato de potasio calcinados, lo cual acelera su fraguado. (Edwin y Eckel, 1922).

El yeso queda para los acabados interiores de paredes y techos, dando lugar a una segunda generación de productos, yeso en polvo, prefabricados (placas, bloques y

paneles de cartón-yeso). Por otra parte la aditivación química se controla mecánicamente, y desaparecen los aditivos de tipo tradicional.

Durante un tiempo, y en las áreas de abundancia yesífera perviven las tradiciones del yeso al exterior y los pavimentos de yeso.

La mayor parte del caserío conservado de los siglos XVIII y XIX, de las ciudades y pueblos de las zonas yesíferas de España, está revestido en yeso. Ejemplos importantes son Cuenca (Abenza, 2008) y Albarracín (Sanz y Villanueva, 2004). En ambos lugares la tradición constructiva de los revocos exteriores de yeso se ha mantenido.

En Madrid, también se conservan fachadas de yeso en pueblos como Chinchón (Villanueva, 1999) y en Madrid los patios de los edificios construidos en el siglo XIX son mayoritariamente de yeso (Bustamante et al, 2005).

La tesis de Barahona (1990) demuestra que el yeso está presente en las fachadas revocadas madrileñas al menos como material de mezcla, en la mayoría de los revocos que analizó mediante técnicas instrumentales. En Madrid, según Barahona (1992), hay alrededor de un 15% de revocos de fachada de yeso, sobre un 20% de cal y yeso y un 60% de cal en cuya composición se encuentra yeso como aditivo. Estos datos son especialmente significativos teniendo en cuenta que los revestimientos analizados en esta tesis comprenden todo el siglo XX, y que a partir de los años 60 se pierde la tradición del revoco de yeso.

En España la Guerra Civil supone una ruptura generacional en los oficios de la construcción, las obras de reparación y reconstrucción de las áreas dañadas se realizan en muchos casos con operarios no familiarizados con la construcción tradicional, que aprenden directamente con los materiales y técnicas de la albañilería industriales. La competencia de las fábricas industrializadas y los fenómenos migratorios hacen que desaparezcan prácticamente los hornos tradicionales de cal y yeso. Renaciendo el interés por estos productos con el ejercicio de la restauración arquitectónica.

Tan sólo quedan algunos hornos tradicionales de yeso en Aragón (Maluenda y Albarracín) y en Andalucía (Morón de la Frontera), aunque de ellos sólo el de Albarracín fabrica yeso para su empleo como revestimiento exterior (Sanz y Villanueva, 2004).

2.2 Fabricación artesanal del yeso

Según Villanueva (2004) el yeso ha pasado por tres etapas históricas, que se corresponden con revoluciones tecnológicas en la sociedad: la etapa artesanal, a etapa industrial y la etapa postindustrial. Los yesos artesanales son los que se fabrican en los hornos de los que trata esta comunicación, son yesos multifásicos, que se emplean en las cercanías de los lugares de producción y en muchas ocasiones son fabricados por los usuarios para consumo propio. Los yesos industriales son yesos más controlados, sujetos a protocolos de fabricación y que se comercializan fuera del ámbito inmediato de la fábrica. Finalmente los yesos postindustriales son los yesos con aditivos de tipo sintético que modifican y corrigen sus propiedades y características, adaptándolos al proceso de fabricación y a una puesta en obra rápida y eficaz.

2.2.1 Morfología de los hornos tradicionales de yeso

Los hornos de yeso se consideran como construcciones auxiliares de naturaleza práctica, siendo creaciones colectivas y anónimas.

Habitualmente los hornos se sitúan en las cercanías de caminos, con una explanada cercana para la molienda del material cocido, entre las canteras y el pueblo, apoyados en laderas del terreno, para aprovechar la inercia térmica y poder controlar lo más posible el viento.

En los sistemas más primitivos toda la construcción se realiza con las piedras de yeso que finalmente se van a cocer, formando una especie de bóveda con un acceso adintelado para la entrada del combustible.

El mineral se transporta al pie del horno y allí se aprovechan las piedras con las formas más adecuadas a la construcción o bien se les da forma de un modo basto, y se conforma una bóveda con los volúmenes en disminución a medida que se levanta el horno.

La cocción dura en el entorno de un día y medio, con alimentación continua. Tras el apagado por falta de combustible se espera al enfriamiento completo, para su desmontado y molienda.



Figura 2-14. Horno de yeso recién montado en Aguaviva (Teruel). Se puede observar la formación de una bóveda primitiva con piedras de yeso, apoyando sobre el terreno. Las piedras de mayor tamaño y de geometría más favorable para la construcción se colocan en la parte de debajo del horno y en el dintel.



Figura 2-15. Horno en Aguaviva (Teruel) en proceso de cocción.

En un segundo nivel de sofisticación de estas construcciones existe una estructura permanente, denominada hornazo, compuesta por piedras que soporten bien el calor de la cocción (por ejemplo areniscas), y sobre las que se apoyará la bóveda.

2.2.2 Ejecución de la construcción de los hornos.

Los hornazos determinan una geometría previa de horno que puede ser cuadrada o redonda. Sus dimensiones varían mucho dependiendo de la importancia del horno o de la ciudad en la que se encuentra.



Figura 2-16. Restos del hornazo cuadrado en Corduente (Guadalajara)



Figura 2-17. Restos del hornazo en las cercanías de Albarracín (Teruel)

Además estos hornazos pueden tener una o varias bocas y así aparecen descritos en algunos tratados, como el de Juanelo Turriano o la Enciclopedia de Diderot.

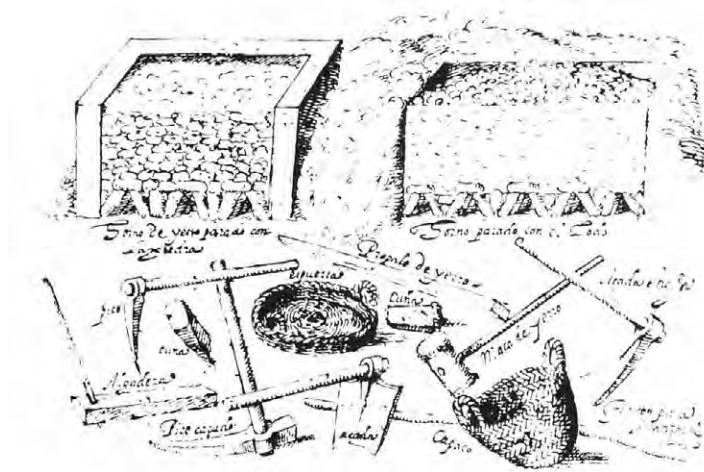


Figura 2-18. Horno de yeso y herramientas de yesero según Juanelo Turriano. Veintiún libros de los ingenios y las máquinas. Manuscrito de la Biblioteca Nacional. Imagen tomada de Pérez y Sanz (1996).

Siguiendo este modelo se realizaron unos hornos experimentales en Teruel, para la fabricación de yeso al modo tradicional para ser empleado en las restauraciones de algunos edificios de la ciudad.



Figura 2-19. Horno recién montado. Imagen tomada de Pérez y Sanz (1996).

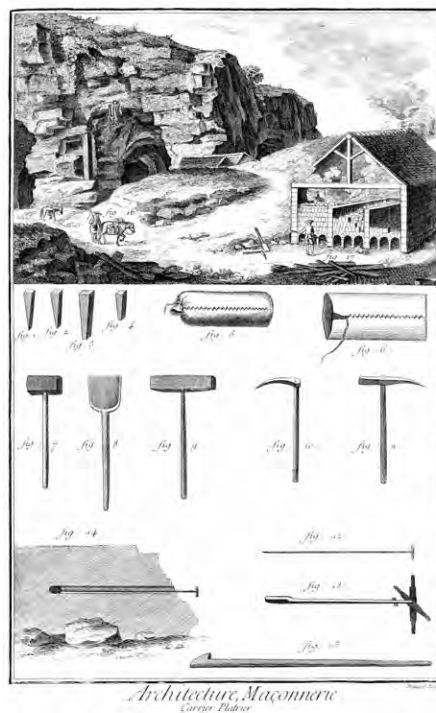


Figura 2-20. Lámina denominada Carrier Platier del artículo *Architecture Maçonnerie* de la *Enciclopedia de Diderot y D'Alambert*. Edición facsímil de Henri Veyrier de 1965.

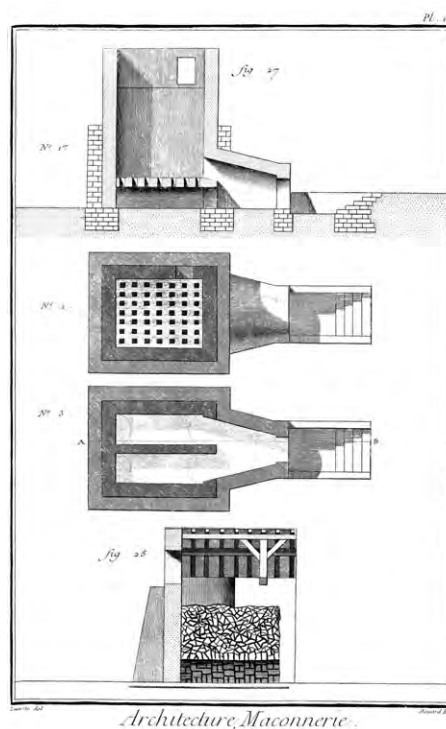


Figura 2-21. Plancha VI del artículo *Architecture Maçonnerie* de la *Enciclopedia de Diderot y D'Alambert*. Edición facsímil de Henri Veyrier de 1965.

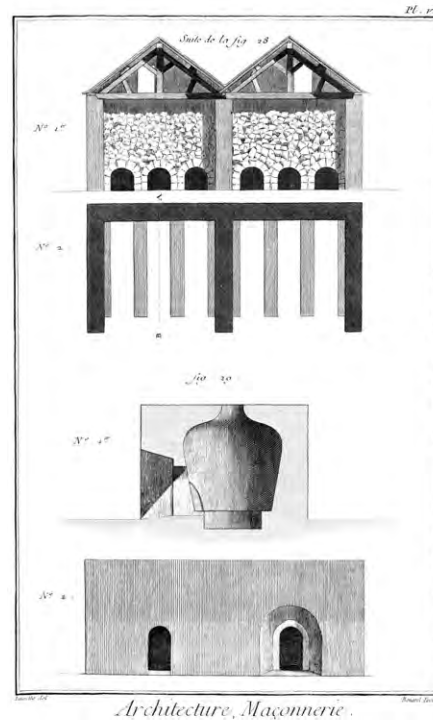


Figura 2-22. Plancha VII del artículo *Architecture Maçonnerie* de la *Encyclopédie* de Diderot y D'Alembert. Edición facsímil de Henri Veyrier de 1965.

Las láminas de la *Encyclopédie* permiten identificar una cierta industrialización en el proceso, dando lugar a hornos con muchas bocas de alimentación, incluso de cocción alternativa.

En campo todavía se han podido localizar algunas estructuras permanentes de hornos relativamente industrializados.



Figura 2-23. Restos de horno preindustrial en Tramacastilla (Teruel).



Figura 2-24. Interior del horno de Tramacastilla (Teruel).



Figura 2-25. Restos de horno preindustrial en Ablanque (Guadalajara).

En la ciudad aragonesa de Albarracín se ha recuperado la tradición de la fabricación artesanal de yeso (Sanz y Villanueva, 2004).

Se comenzó esta recuperación con la fabricación en un horno de una sola boca y de pequeñas dimensiones que era recubierto en ocasiones con barro para evitar en lo posible las pérdidas de calor, siguiendo los modelos tradicionales.



Figura 2-26. Horno de Albarracín (Teruel).



Figura 2-27. Horno de Albarracín (Teruel), recubierto de barro y apagado a la espera de ser desmontado.

Actualmente han aumentado la producción de yeso, poniendo en funcionamiento un horno de cuatro bocas, con el que fabrican material que se emplea en restauración de fachadas de yeso al exterior, así como en otras obras en entornos protegidos o de valor paisajístico.



Figura 2-28. Horno de yeso de cuatro bocas en Albarracín (Teruel) acabado de montar.



Figura 2-29. Horno de Albarracín en proceso de cocción.



Figura 2-30. Horno de yeso en Albarracín (Teruel), en proceso de apagado.



Figura 2-31. Horno de Albarracín (Teruel) apagado y a la espera de ser desmontado.

2.2.3 Sistemas y productos de yeso en la etapa artesanal

Conviene recordar los dos grandes tipos de obras en esta etapa: la arquitectura de fábricas y la de entramados de madera.

En cuanto a las fábricas, los yesos se emplean en muros y bóvedas (tabicadas, encamonadas y jarreadas), como mortero de junta, o como plementería.

En los entramados de madera, fundamentalmente en el interior de los cajones de entablamento, o *implentas*, como piedra de yeso, como yesones (material cocido y reciclado), o como mortero de junta.

Tanto en las fábricas como en los entramados, el yeso está presente como material de particiones y revestimientos de techos (cielorrasos, plafones, escayolas reforzadas con fibras¹³), suelos y paredes, tanto interiores como exteriores (estucos, taraceados¹⁴ y yeserías) (Villanueva, 2004).

En cuanto a los productos en sí, tradicionalmente se producían tres tipos de yesos. Las piedras más cocidas, de aspecto ennegrecido se reservaban para el *yeso de pavimentos*, o *yeso hidráulico*. Las piedras de mejor aspecto se molían finamente dando lugar al *yeso blanco*, utilizado para enlucidos. El resto de las piedras, junto con la escoria se trituraban en conjunto obteniendo el *yeso negro*, utilizado para guarnecidos y como mortero de albañilería (Villanueva, 2004).

Petra Arens en su tesis doctoral (Arens, 2002) recoge que la cocción de los hornos tradicionales de yeso en Alemania duraba entre 20 y 80 horas y transcurría a una temperatura promedio de 950°C. Obteniéndose principalmente anhidrita II, la fase de alta temperatura, aunque la horquilla de temperatura abarca de 700 a 1000°C. Y se obtenían además sulfuro de calcio como producto de la reacción con el monóxido de carbono resultante de la combustión, junto con cal viva por las impurezas aportadas por posibles intercalaciones calizas y la disociación térmica del sulfato de calcio.

¹³ El término más corriente para denominar los falsos techos decorativos de yeso reforzada con fibras es *staff*, desarrollándose ampliamente en rococó (Villanueva, 2004), y que ha seguido empleándose en Francia y Alemania, con fibras metálicas (Lade y Winkler, 1960).

¹⁴ El término italiano *scagliola*, se refería originalmente al trabajo del estuco taraceado en yeso.

2.3 Materia prima: Los sulfatos de calcio naturales. Geología del yeso

El yeso es un material de construcción cuya materia prima es una roca sedimentaria química llamada *aljez*¹⁵ o piedra de yeso, procedente de fenómenos de evaporación de cuencas salinas (Evaporitas)¹⁶. Esta roca está compuesta por el mineral yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), acompañado frecuentemente con impurezas de arcilla, arena, otras sales como carbonatos y cloruros, y otros sulfatos (especialmente anhidrita¹⁷).

En la naturaleza existen tres fases cuya composición se basa en el sulfato de calcio, dos fases minerales-hidratadas: *yeso* y *basanita* ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$) y una anhidra la anhidrita (CaSO_4). Estos minerales en muchas ocasiones están relacionados entre sí por fenómenos geológicos de diagénesis (transformaciones durante la compactación de los sedimentos) e hipergénesis (transformaciones y alteraciones tras la exhumación de las rocas), en lo que se conoce como *ciclo geológico del yeso* (Ortí, Rosell y Salvany, 1992).

Para la comprensión completa del comportamiento de los productos industriales derivados del yeso, es necesario conocer los aspectos mineralógicos de los componentes de este sistema de fases minerales, así como las características petrológicas de los sistemas evaporíticos que dan lugar a la génesis del *aljez*.

Para ello se describen a continuación diferentes aspectos del yeso estudiados por las distintas ramas de la geología, según la siguiente secuencia de estudio: cristalografía, mineralogía, petrología, estratigrafía, geología histórica y regional y geología económica.

¹⁵ Palabra derivada del árabe, que significa “el yeso”.

¹⁶ Este es el caso de los yesos españoles, en otros países existen depósitos relacionados con otros ambientes genéticos, aunque el régimen evaporítico es el más habitual.

¹⁷ La anhidrita es el sulfato de calcio anhidro (CaSO_4), son muy frecuentes las transformaciones entre yeso y anhidrita.

2.3.1 Cristalografía y mineralogía de los sulfatos de yeso naturales

La definición de una especie mineral se hace a partir de datos de su estructura interna y de su forma externa, denominada hábito.

Se describen a continuación las tres fases minerales con una composición química de sulfato de cálcico, presentes en la naturaleza¹⁸

2.3.1.1 Yeso

Como mineral el yeso se clasifica en el grupo de los sulfatos hidratados, siendo el más abundante del grupo. Aparece en masas extensas de gran espesor, en asociación con calizas y pizarras y en depósitos evaporíticos¹⁹. Químicamente el yeso muestra muy poca variación en su composición (Chang, Howie y Zussman, 1996).

Los valores estequiométricos de los componentes de su fórmula, dados en óxidos se muestran en la siguiente figura.

Tabla 2-I. Composición química en óxidos de los sulfatos de cálcicos naturales. Compuesta a partir de datos de Chang, Howie y Zussman (1996) y de SNIP (1982).

Fase mineral	CaO (%)	SO ₃ (%)	H ₂ O (%)
Yeso	32,6	46,5	20,9
Anhidrita	41,2	58,8	0
Basanita	38,7	49,7	9,3

La estructura del yeso ha sido definida por varios autores, según recogen Chang et al (1996) en su tratado sobre minerales.

El yeso cristaliza en el sistema monoclinico en el grupo espacial²⁰ $I 1 2/a 1$, con $a = 5,674 \text{ Å}$; $b = 15,105 \text{ Å}$; $c = 6,491 \text{ Å}$; $Z = 4$; $\alpha = 90,0^\circ$; $\beta = 118,5^\circ$; $\gamma = 90,0^\circ$ como parámetros de red, Schofield et al (1996).

¹⁸ Más adelante se hablará de las fases sintéticas del sistema *sulfato cálcico-agua* producidas durante los procesos de transformación del yeso en productos industriales de construcción.

¹⁹ La naturaleza de los depósitos de yeso en España como caso particular se explica más adelante.

²⁰ El grupo espacial se determina a partir de los parámetros fundamentales de la celda unidad medidos mediante técnicas instrumentales, para realizar esta operación es necesario definir

La estructura del yeso se compone por tetraedros de sulfato de calcio con poliedros de calcio rodeados por cuatro oxígenos, formando cadenas paralelas al eje c. Estas cadenas se disponen paralelas unas a otras formando láminas unidas unas a otras mediante puentes de hidrógeno (Kostov, 1999), lo cual explica la excelente exfoliación según {010} del yeso. (Hulburt y Klein, 1991)

El agua tiene una gran complejidad en su disposición. Estudios de espectroscopia vibracional de infrarrojos, han permitido determinar su posición y naturaleza.

Rull, Acosta y Alía (1989), han demostrado mediante esta técnica que la molécula de agua tiende a separarse de modo que el hidrógeno se asocia con los oxígenos del grupo sulfato, formando unas moléculas virtuales de agua, y el oxígeno se acerca al calcio. Esta asociación estabiliza al ión calcio, de modo que resulta muy difícil que se pueda sustituir por otro catión, a esta propiedad del yeso se llama *conservatividad*

Mandal y Mandal (2002), confirman que parte del agua tiene afinidad por el catión y otra parte por el anión, debido a su polaridad y realizan un reparto global del agua de modo que la mayor parte (1,5 moléculas) se asocia al catión, quedando el resto (0,5 moléculas) como *agua aniónica*, enlazada por puentes de hidrógeno al sulfato²¹.

primero la geometría de la celda unidad a partir de la simetría cristalográfica. En el yeso se pueden definir seis celdas unidad distintas, de ahí la variedad en los datos referentes a los parámetros de celda y al grupo espacial según los distintos autores. Aquí se acepta el trabajo de Schofield et al (1996).

²¹ La existencia de dos tipos de agua en la estructura del yeso es fundamental su comportamiento térmico, como se verá más adelante en el capítulo dedicado al yeso como material de construcción.

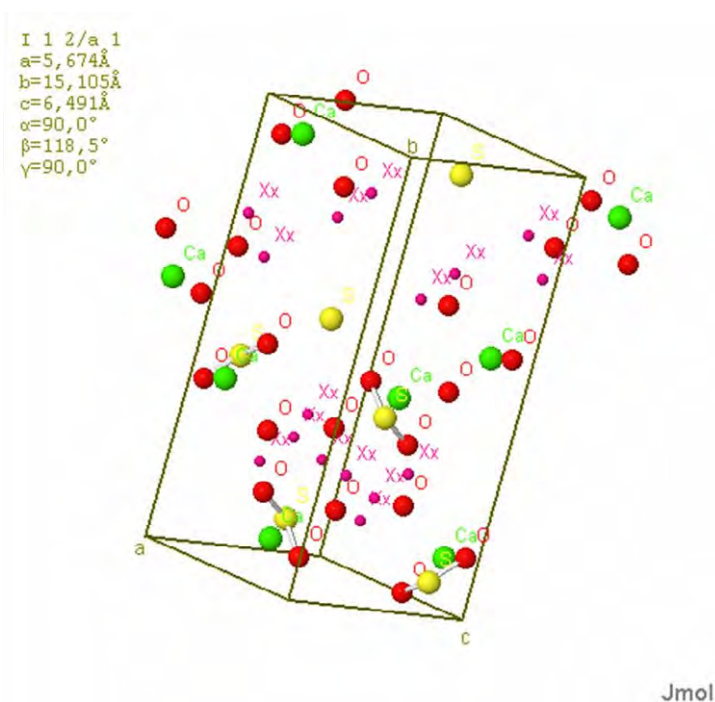


Figura 2-32. Estructura del yeso, según los datos de Schofield et al (1996). Coincidente con los parámetros generales aceptados por Chang, Howie y Zussman (1996). Tomada de la American Mineralogist Crystal Structure Database.

El color del yeso como mineral generalmente es blanco o transparente, pero puede ser gris, amarillento, verde, rojo o pardo, estando el color relacionado en la mayoría de las ocasiones con la presencia de impurezas, en especial hierro, del que toma el color según su estado de oxidación.

Otras propiedades son su baja dureza superficial (H=2, en la escala Mohs), su bajo peso específico, 2,32 g/cm³ y su exfoliabilidad. Mecánicamente es algo flexible aunque tiene un periodo elástico pequeño. Es soluble en ácido clorhídrico y en agua caliente. Funde con facilidad y se hace opaco por la pérdida del agua interlaminar. (Mottana, Crespi y Liborio, 1991).

Su índice de refracción es $n = 1,52$ y su brillo es generalmente vítreo, aunque puede ser perlado o sedoso, según la variedad.

Se reconoce fácilmente por su dureza baja (se raya con la uña) y por la exfoliación característica. Además en solución ácida con cloruro de bario, da un precipitado blanco de sulfato de bario (Hulburt y Klein, 1991).

El hábito que presenta el yeso es de cristales tabulares, alargados (de hasta un metro), frecuentemente maclados en cola de golondrina o de punta de lanza. (Mottana, Crespi y Liborio, 1991)

El hábito simple para Hulburt y Klein, (1991), es tabular sobre {010}, con forma rómbica con aristas biseladas por {120} y {-111}. La macla en cola de golondrina es más frecuente sobre {100}

En la bibliografía consultada se citan los siguientes nombres para los hábitos del yeso²²:

- Selenita o espejuelo: variedad que produce láminas de exfoliación, incoloras o transparentes. (Hulburt y Klein, 1991)
- Fibroso: Espato satinado, que de brillo sedoso o perlado (Satin spar gypsum) y yeso fibrorradiado o en haces (Fascular gypsum). (Murat y Arnaud, 1977)
- Nodular (alabastrino): variedad en masa de grano fino, de alta pureza, compacta, sacaroidea y traslúcida.
- Sacaroideo
- Granular
- Berrugón: masas impuras en las que aparecen pequeños monocristales transparentes mezclados con masas indiferenciadas. (Villanueva y García, 2001)
- Rosa del desierto: Agregados en forma de roseta frecuentemente englobando gránulos de arena, de color rojizo. (Mottana, Crespi y Liborio, 1991)
- Laminado: formado por microcristales (Regueiro y Calvo, 1997)

Para Ortí, (1989), describiendo los sulfatos cálcicos naturales españoles, los hábitos cristalinos del yeso son acicular, prismático, tabular y lenticular.

²² Una división mas académica basada en las condiciones genéticas y evolutivas de los depósitos de yeso, dada por Ortí et al, 1992, se expone más adelante, en la sección dedicada a la petrología de los yesos.

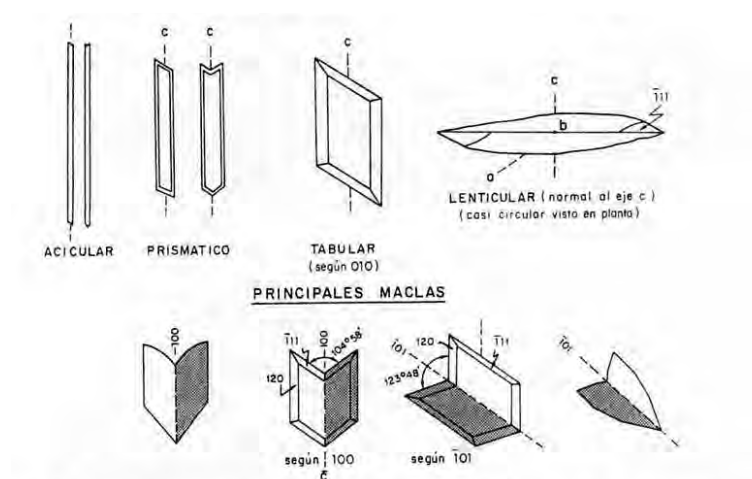


Figura 2-33. Morfología cristalina del yeso. Imagen tomada de Ortí (1989).

Sobre el aspecto externo²³, morfología o textura cristalina, la mayoría de los autores coinciden al resaltar la gran variedad de aspectos que presenta el yeso en estado natural. Desde megacristales (varios metros) y completamente transparentes (variedad selenita) que frecuentemente se encuentran maclados (en punta de lanza, o cola de golondrina), hasta agregados fibrosos, fibrolaminares granulares que dan lugar a yesos masivos.

En general, atendiendo a su morfología, los yesos, se pueden dividir en dos grandes grupos: yesos fibrosos y yesos granulares o masivos.

Por otra parte según la técnica con la que se estudie la morfología, las descripciones e interpretaciones sobre el hábito pueden variar.

Según Murat y Arnaud (1977), las técnicas más adecuadas para la investigación de los hábitos han de ser seleccionadas en función de la textura del mineral. Así, para estudiar los yesos fibrosos estos autores recomiendan técnicas de difracción de rayos X (DRX) de monocristal (técnica del cristal oscilatorio y técnica de Weissenberg) para observar la orientación, determinando de un modo combinado el eje principal según el que se orientan las fibras y las desviaciones en el paralelismo a dicho eje.

²³ El hábito de cualquier fase cristalina está condicionado por la estructura y por las condiciones de formación.

Para los yesos masivos o granulares, se recomienda el estudio mediante Diagramas de Difracción de Rayos X en Cámara de Laue (también técnica de monocristal) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en fractura.

2.3.1.2 Anhidrita y basanita

La anhidrita es uno de los principales minerales de los depósitos evaporíticos. Su composición química es sulfato de calcio, sin agua, de ahí su nombre.

La celda unidad es ortorrómbica, con grupo espacial *Amma* y parámetros de celda: *a* 6.993, *b* 6.996 y *c* 6.238 Å. El poliedro de coordinación del calcio es un dodecaedro triangular distorsionado (coordinación ocho). Cada poliedro de calcio tiene vértices comunes con cuatro tetraedros de sulfato, y comparte ejes con dos o más de éstos (Chang, Howie y Zussman, 1996).

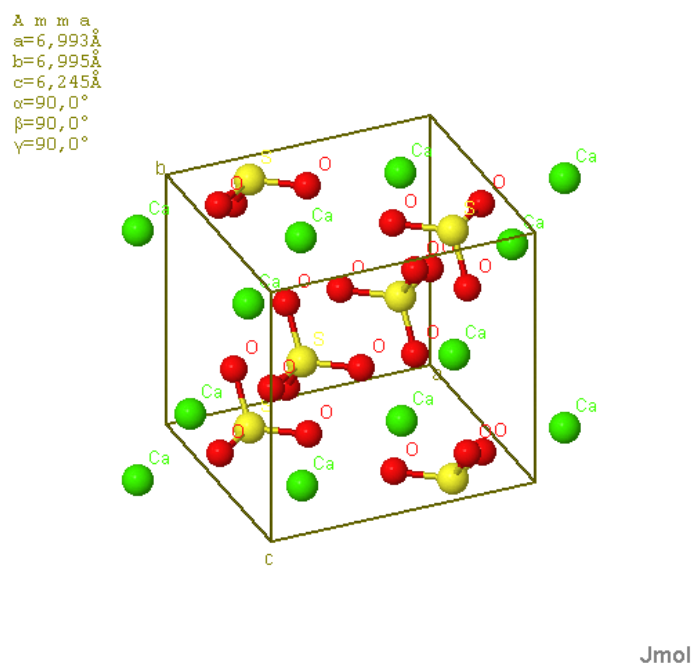


Figura 2-34. Estructura de la anhidrita según los trabajos de Hawthorne y Fergusson (1975), aceptados por Chang et al (1996). Imagen tomada de la American Mineralogist Crystal Structure Database.

Químicamente hay muy poca variación entre las distintas anhidritas encontradas en la naturaleza, de modo que la composición química de una anhidrita pura sería, dada en óxidos se recoge en la Tabla I

Es soluble con dificultad en ácido clorhídrico diluido y su solubilidad en agua disminuye con la temperatura y aumenta con la presión y la salinidad.

Las transformaciones por hidratación en yeso son comunes, llevando asociado un cambio de volumen que algunos autores discuten (Ortí, Rosell y Salvany, 1992), pero que la mayoría considera habitual y peligroso en relación con las obras públicas.

Su peso específico es de alrededor de 2.9 g/cm³, su índice de refracción $n = 1.58$ y su dureza en la escala Mohs de 3-3.5.

Presenta brillo perlado y en estado puro es incolora, aunque habitualmente se observa como gris, azulado o violeta (Hulburt y Klein, 1991).

El hábito habitual es de agregados masivos de tamaño de grano variable, algunas veces como grupos de fibras paralelas o radiales. Las morfologías más aciculares son generalmente atribuidas a una preexistencia de yeso.

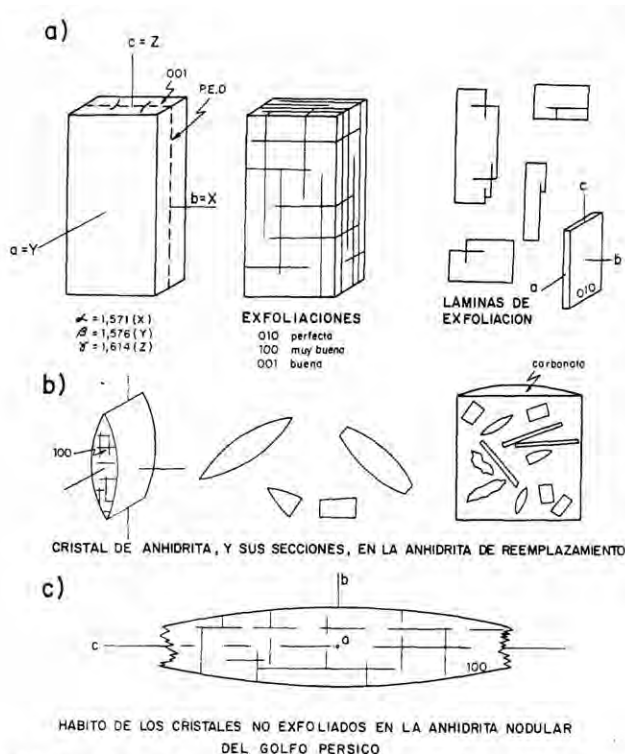


Figura 2-35. Morfología cristalina de la anhidrita (Ortí, 1989).

El sulfato de calcio hemihidratado como mineral natural es muy raro y recibe el nombre de *basanita* ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$)²⁴. Habitualmente aparece como un producto de la alteración de otros minerales. Se ha documentado su existencia en cavidades de leucita en bloques nefríticos procedentes del Vesubio, y con gibbsita en las fumarolas de este mismo volcán. También ha sido encontrado en Indiana y en Nueva Escocia asociado con yeso o anhidrita, así como en determinados suelos muy áridos en Australia (Chang, Howie y Zussman, 1996).

2.3.2 Petrología de los sulfatos de calcio naturales

El yeso se puede formar en la naturaleza por precipitación de una solución sobresaturada (de alta concentración en sulfato cálcico) o salmuera, o bien por hidratación a partir de anhidrita. En algún caso puede formarse también en las fumarolas o manantiales calientes volcánicos. Puede aparecer como resultado de la diagénesis de arcillas o margas, como mineral secundario, creciendo en el interior de sus poros.

La potencia o espesor de los depósitos de yeso así como su extensión son altamente variables, y se dan en terrenos geológicos de edad muy variada, aunque fundamentalmente en formaciones mesozoicas y terciarias²⁵.

Fundamentalmente el yeso se deposita en dos tipos de ambiente: Marino, en llanuras costeras evaporíticas, o continental, en lagos salinos.

Todas las sales están formadas por la evaporación de una salmuera. La fuente fundamental de tales salmueras es el agua de mar. El depósito puede formarse por evaporación de un brazo parcial o totalmente aislado del mar en una región árida (Evaporitas marinas²⁶). La concentración de sales en el agua de mar es bastante estable, y da lugar a la siguiente serie de deposición: carbonato cálcico - sulfato

²⁴ La estructura, hábitos y demás propiedades serán se han investigado en variedades sintéticas, habitualmente fabricadas para ello en laboratorio. Estos aspectos serán tratados en el capítulo referente a los productos industriales de sulfato de calcio.

²⁵ El Terciario y el Mesozoico son los tiempos más fecundos en yeso en la geología de España. Globalmente hay otros periodos geológicos con depósitos de yeso. Actualmente existen zonas en las que se pueden observar evaporitas activas, como es el caso del Golfo Pérsico.

²⁶ El lector interesado en una descripción de los actuales modelos sedimentológicos de evaporitas marinas, con su clasificación por procesos, puede consultar, Antolini, 1977 y Ortí, 1989, donde se describen con gran detalle.

cálcico - cloruro sódico – sulfato de sodio y magnesio - bromuro sódico cloruro potásico (Chang, Howie y Zussman, 1996).

El estudio, en los años 60, de las llanuras costeras evaporíticas (*sabkhas*), en el Golfo Pérsico ha permitido mejorar la comprensión de la sedimentación del sulfato de calcio. También se ha observado en el Mar Mediterráneo (Túnez y Egipto) y en Texas (USA) y México. En estas regiones, con intensa evaporación de agua de mar, el yeso y/o la anhidrita precipitan dando lugar a depósitos potentes de sulfato cálcico nodular o laminado. En este tipo de ambiente los cristales pueden crecer a partir del fondo de las lagunas hacia arriba o bien formarse en la superficie de la salmuera y caer posteriormente por gravedad hacia el fondo donde se acumulan (Regueiro y Calvo, 1997).

También pueden formarse depósitos de sulfato de calcio en cuencas continentales. En el interior de los continentes el yeso puede precipitar en lagos salinos de dimensiones variables en ambientes áridos (Evaporitas continentales). En estos lagos el yeso y en ocasiones la anhidrita se forman de manera similar que en las *sabkhas* variando su deposición en función de la variedad química que posean las salmueras continentales (mayor que las marinas, ya que el mar posee siempre el mismo contenido en sales), pudiendo estar acompañado de otras sales. Estos lagos se alimentan de aguas cargadas en estratos salinos más antiguos.

En los lagos salinos los cristales crecen como nódulos dentro del sedimento en los márgenes del lago o bien como cristales que crecen y/o se acumulan sobre el fondo del cuerpo de agua lacustre.

Yeso y anhidrita son minerales relativamente inestables y son susceptibles de sufrir transformaciones geológicas desde su depósito original. Estas transformaciones pueden afectar tanto a su composición como a su textura. El yeso enterrado se transforma en anhidrita y la anhidrita exhumada se convierte en yeso con aumento de volumen.

Toda la serie de cambios y transformaciones geológicas que sufre el yeso se conocen como *Ciclo geológico del sulfato cálcico* y se detalla a continuación, siguiendo fundamentalmente las explicaciones del profesor Federico Ortí de la Universidad de Barcelona (Ortí, Rosell y Salvany, 1992)

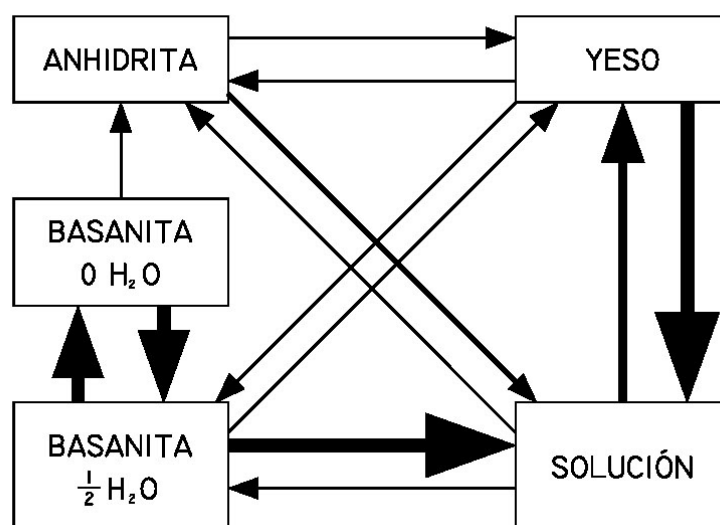


Figura 2-36. Ciclo geológico de los sulfatos de calcio naturales. Diagrama adaptado y traducido por el doctorando del original de Chang, Howie y Zussman (1996).

En primer lugar se produce la precipitación o crecimiento en las evaporitas marinas o continentales, de los sulfatos de calcio. El sulfato de calcio se puede depositar como yeso o como anhidrita. Ambas sales pueden precipitar a partir de la salmuera. En condiciones normales, el yeso es la fase estable a temperatura ambiente, de modo que es la que va a formarse, en ese caso se habla de yeso primario de precipitación libre (*yeso primario sensu stricto*). En el caso de que la cuenca esté sobresaturada en sal, puede precipitar anhidrita²⁷ (*anhidrita de precipitación libre*).

El yeso además puede precipitar entre los sedimentos de borde de cuenca, al albergar éstos agua salobre que se puede evaporar. En este caso se habla de *yeso primario intersticial*. Si esas pequeñas salmueras intersticiales tienen las condiciones necesarias, cuando comienza el enterramiento puede crecer en ellas como nódulos entre los materiales encajantes dando lugar a *anhidrita diagenética temprana*, que puede ser primaria o reemplazar a un yeso intersticial primario.

A estos cuatro casos diferentes de deposición de sulfato de calcio se les considera primarios, y la estructura o litofacies (aspecto macroestructural del afloramiento) de

²⁷ Chang et al (1996) recogen que en sistemas salinos, con altas concentraciones de sodio, la temperatura de transición yeso - anhidrita desciende desde 42°C a 23°C. Con lo cual en regimenes de alta salinidad y ambiente árido puede precipitar anhidrita libremente en las evaporitas.

los bancos y la textura (morfología, tamaño y organización de los granos y los poros) son debidos directamente al proceso de precipitación y crecimiento siendo evidencia visible del sistema sedimentario²⁸.

Las litofacies primarias que se pueden observar en yesos, según Ortí et al (1992) son:

- Laminada (mm)
- Bandeada (cm)
- Selenítica (>2mm)
- Estromatolítica
- Nodular
- Meganodular
- Microlenticular masiva (suele presentarse bioturbada en diferentes grados)
- Macrolenticular intersticial
- Detrítica (de diversa naturaleza, ente ellas turbidítica)

Para las anhidritas de diagénesis temprana, Ortí et al (1992) describen: *“Si son primarias se llaman nodular y contorsionada (enterolítica) y si reemplazan al yeso suelen preservar sus litofacies”*.

Texturalmente puede distinguirse entre yeso microcristalino (de grano fino, aunque con pequeñas variaciones internas), porfiroblásticos (cristales bien formados mm-cm) y megacristalinos (m). Para las anhidritas las texturas pueden clasificarse en equidimensionales (granulares y microgranulares) y prismáticas.

El sedimento formado se compacta y se dan ciertas transformaciones fundamentalmente por el aumento de presión y la deshidratación. El fenómeno más importante es la anhidritización en profundidad del yeso primario formándose la *anhidrita de reemplazamiento profundo*.

Después llega la exhumación de las rocas, por causas tectónicas y por la erosión superficial, con el cambio de temperatura y presión y con el contacto con las aguas

²⁸ Salvo que en las anhidritas diagenéticas tempranas se haya dado un reemplazamiento de un yeso primario y no se haya conservado su litofacies.

meteóricas. En ese momento se produce la rehidratación de la anhidrita (tanto la diagenética temprana, como la de precipitación libre y la de reemplazamiento profundo) y da lugar al *yeso secundario*.

Los yesos secundarios respetan la litofacies de la anhidrita precursora, ya sean por las propias de ella o las preservadas del yeso primario.

2.3.3 Estratigrafía y Geología Histórica Regional

La superficie total de los depósitos yesíferos en España es de aproximadamente unos 35.500 km², medidos a partir de la cartografía 1:500.000 de Terrenos Yesíferos del Servicio Geológico de Obras Públicas (Riba y Macau, 1962)²⁹, constituyendo el 7,2% de la superficie total, aunque la superficie que engloba estos estratos, lo que viene denominándose la “*España Yesífera*” ocupa el 58,2% de la superficie de España.

Geológicamente, 4.580 km² corresponden al Keuper, 14.500 km² a las formaciones eo-oligocenas o paléogenas, 15.920 km² a las miocenas y 487 Km² al Cuaternario.

²⁹ En los años 60-70, las investigaciones sobre el yeso en España fueron muy intensas, tanto en el ámbito minero-industrial, como en el de la arquitectura y la ingeniería civil. Dada la problemática geotécnica del yeso, por su solubilidad en agua y por su reactividad con el cemento, resultaba muy importante tener una cartografía de los terrenos con presencia de yeso. El Servicio Geológico de Obras Públicas realizó un mapa a escala 1.500.000 que se editó a escala 1:200.000, como un anexo de actas del *I Coloquio Internacional sobre las obras públicas en terrenos yesíferos*, celebrado en 1962. A este mapa le acompaña una amplia memoria redactada por Riba Arteriu y Macau Vilar. Por otra parte el Ministerio de Industria comenzó un ambicioso programa de investigación minera dividiendo España en ocho sectores, que se han ido abordando sucesivamente desde entonces.



Figura 2-37. Mapa de los terrenos yesíferos de la Península Ibérica y Baleares, adaptado por el doctorando del mapa original de Riba y Macau (1962).

2.3.3.1 Yesos del Triásico

Las primeras formaciones yesíferas y salinas en España son de edad Triásica. Su aspecto se reconoce con facilidad en el campo, pues presenta unos tonos rojizos y abigarrados muy característicos. Existen dos tipos de sedimentación triásica, una de predominio continental, llamada de facies germánica, que va desde Gerona a Huelva y desde Asturias a Albacete, y el otro tipo, de carácter marino en las Béticas en donde el yeso es menos abundante, tan solo en algunos bancos lenticulares. (Riba y Macau, 1962).

La serie completa del Triásico la componen los siguientes elementos³⁰:

- *Bundsandstain*:
 - B1 Pudingas silíceas de color rojo y areniscas rojas
 - B2 Areniscas rojas (rodeno)

³⁰ Riba y Macau (1962), recogen esta sucesión descrita por Carmina Virgili en los Catalánides en un trabajo de 1958. Actualmente existen trabajos de mayor detalle de ámbito local pero se sigue considerando esta serie válida para la descripción general del Triásico. La aceptamos para el Bundsandstain y para el Muschelkalk, pero para el Keuper tomamos la descripción de Marfil (1970), por ser más completa, dado que los yesos del capítulo experimental pertenecen a este dominio geológico. Por otra parte Ortí (1974), propone la división del Keuper levantino en 5 niveles. Esta división es la más aceptada en el sector oriental, aunque para el Keuper del resto de España resulta de difícil asimilación, de hecho en el Keuper de la Cordillera Ibérica no se pueden definir con claridad nada más que tres niveles, por estar fuertemente tectonizado.

- B3 Margas detríticas rojizas, a veces yesíferas (Röt)
- *Muschelkalk*:
 - M1 Calizas tableadas marinas y fosilíferas y dolomías
 - M2 Arcillas rojas yesíferas, con areniscas y carniolas (Tramo rojo intermedio)
 - M3 Dolomías basales y calizas fosilíferas
- *Keuper*: Compuesto por tres niveles: uno evaporítico, uno detrítico y el último también evaporítico.
 - K1 Margas irisadas: arcillas rojas y grises, con yeso, anhidrita y sal (típica facies Keuper), en ocasiones con intercalaciones de materia orgánica
 - K2 Margas grises y verdosas algo calcáreas y a veces arenosas, con capas de caliza dolomítica y caliza arenosa muy escasas y discontinuas
 - K3 Margas rojas y rojo-violáceas con yesos aunque mucho más escasos y dispersos que en el inferior. A veces tienen aragonitos y jacintos de Compostela.

Según esta sucesión típica, los yesos están presentes en tres niveles de margas yesíferas separados por dos niveles de calizas y dolomías. El mineral predominante entre las arcillas es la illita, acompañada por gran cantidad de óxido de hierro, este óxido que es el responsable del color rojo de las margas y varía inversamente con el contenido en carbonato cálcico. Junto a los yesos y anhidritas suelen predominar, en el conjunto del Triásico peninsular, las margas gris-azuladas, debido a la acción reductora del azufre (Riba y Macau, 1962).

Se supone un origen de plataforma costera para las evaporitas del Triásico, bajo aguas someras pero con múltiples regresiones y transgresiones marinas.

Los episodios de precipitación de sulfato cálcico del Bundsandstein se presentan en los Catalánides, así como en el subsuelo de la cuenca del Ebro. El Muschelkalk yesífero aflora al sur del río Francolí en los Catalánides, igualmente se han descrito también en el subsuelo de la cuenca del Ebro y en el Maestrazgo.

Los depósitos más importantes del Triásico corresponden al Keuper, y estos se localizan fundamentalmente dos series yesíferas, una inferior de tonos grises y un superior de tonos rojos y nuevamente grises a techo. Ambas series se distribuyen ampliamente por Levante, Cordillera Ibérica, País Vasco, Catalánides y los dominios prebético y subbético de las Cordilleras Béticas. La serie superior está bien desarrollada en el Pirineo.

Según Ortí, Rosell y Salvany (1992), la unidad inferior aunque muy potente no es explotable para la minería del yeso, debido a su gran cantidad de intercalaciones arcillosas, no así la unidad superior (el tramo yesífero gris), que es muy puro y alcanza en algunos puntos potencias de 30 a 50 m y se le reconoce desde Poza de la Sal en Burgos y el Pirineo de Lérida en el norte de España hasta Jaén en el sur, pasando por Molina de Aragón, Valencia, Alicante y Murcia. Tampoco les parecen explotables a estos autores los yesos rojos inmediatamente inferiores a los grises, debido a la gran cantidad de arcillas intercaladas.



Figura 2-38. Yesos del Triásico. Mapa adaptado de Riba y Macau (1962).

2.3.3.2 Yesos del Terciario

Durante el Terciario la sedimentación de yesos se debió a la evaporación de aguas salobres que ocupaban el fondo de depresiones, dando lugar a lagunas y charcas con láminas de agua de muy poco espesor, con un régimen endorreico (sin aliviadero al mar), bajo un clima bastante árido. Estas cuencas oligo-miocenas se formaron como consecuencia de los movimientos orogénicos alpinos que al producir importantes

relieves montañosos cerrarían, durante largos periodos la escorrentía al mar. Se dieron las condiciones tectónicas necesarias para la sedimentación detrítica en el centro de la península, por basculamiento de los grandes bloques de la meseta, depositándose en el centro de las cubetas las evaporitas (halitas, sales magnésicas y sobre todo yesos).

Por otra parte se dan formaciones en el Mioceno que corresponden a las cuencas neógenas de la zona mediterránea de la Península Ibérica. Una de las más antiguas de estas fosas es la cuenca del Penedés, con el afloramiento más importante en Vilobí (Barcelona). En el Tortoniense y en el Messiniense de las Cuencas Béticas, aparecen yesos seleníticos de gran tamaño, que se explotan en cuencas de Sorbas (Almería) y de Benejuzar (Murcia) y San Miguel de las Salinas (Alicante) También son reconocidos en Palma de Mallorca (a través de sondeos), y en las cuencas de Carboneras, Mula, Granada y Fortuna (Murcia), siendo explotados en Lorca (Murcia) (Ortí, Rosell y Salvany, 1992)

Respecto a las evaporitas continentales en España hay tres grandes cuencas sedimentarias que albergan importantes formaciones yesíferas: la depresión del Ebro, la cuenca del Duero, y la del Tajo³¹, y algunas cuencas secundarias como la de Calatayud-Teruel, la de Granada o la de Valencia.

³¹ La depresión del Guadalquivir no posee yesos por haber sido dominio marino durante todo el Terciario.

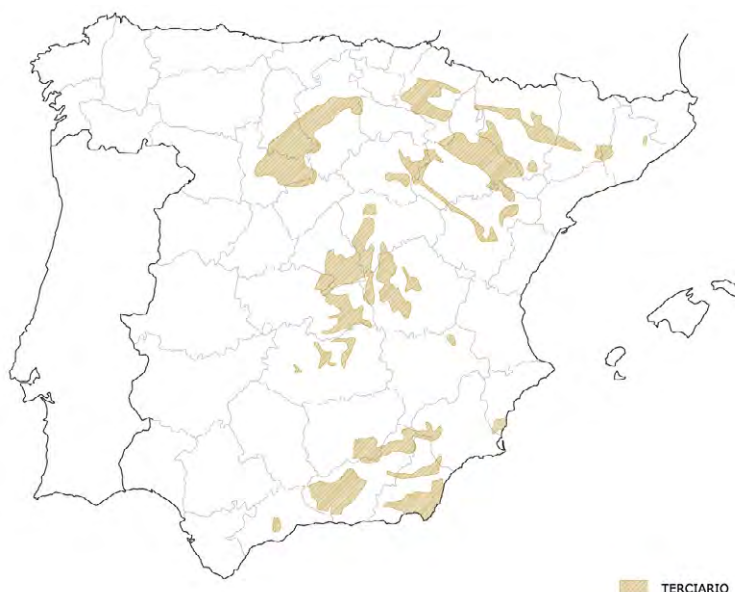


Figura 2-39. Yesos del Terciario. Mapa adaptado de Riba y Macau (1962).

- Cuenca del Ebro y zona alóctona surpirenáica (Prepirineo):

En la depresión del Ebro se dan yesos desde el Eoceno hasta el Mioceno. Los más antiguos se presentan en el Pirineo catalán, en el tránsito del Cretácico -Eoceno. En la cuenca de Tremp (Lérida) y en la zona de Montsec, se reconocen bancos de yeso paleocenos

Le siguen en antigüedad las formaciones yesíferas eocenas, debidas a tongadas de sedimentación continental en un medio predominantemente marino. Se dan en bandas irregulares lenticulares en la zona de contacto entre el borde sureste de la cuenca del Ebro y los Catalanides, que van desde Bañolas (Gerona) hasta Ripoll (Gerona), Campdevàrol (Gerona) y la Pobla de Lillet (Barcelona). Ortí, Rosell y Salvany (1992), citan el Complejo de Ulldemolins, los Yesos de Copons (Barcelona) y los Yesos de Barbastro (en Cataluña y Aragón), situados a techo del eoceno, en los estadios finales de la cuenca potásica surpirenáica, desarrollados ya en ambiente continental.

En el Eoceno continental se pueden ver yesos en bancos continuos con margas y areniscas de tonos pardo-rojizos, desde Colluspina (Barcelona) hasta Berga (Barcelona), pasando por Lluçanés (Barcelona). También se encuentran yesos de edad eocena en la cuenca potásica catalana recubriendo las formaciones de halita y sales potásicas.

En la parte occidental de la depresión del Ebro, recubriendo a las potasas de Navarra, existen yesos de considerable potencia al sur de Pamplona. Son yesos eocenos que afloran también en grandes masas en Puente la Reina.

De edad oligocena son los yesos del núcleo de los grandes anticlinales del centro de la cuenca, Sesma-Marcilla, Agredas, Sartaguda, Lodosa y Alcanadre, con una potencia total estimada de más de tres mil metros. (Riba y Macau, 1962). Formaciones de Yesos de Falces y Yesos de Larín (Ortí, Rosell y Salvany, 1992)

Durante el mioceno de la cuenca del Ebro se dieron dos dominios yesíferos principales: el del borde superior de la cuenca y el de la zona central.

El primero tuvo unos cuerpos lacustres de baja concentración, en el que se dieron diversas formaciones de yesos primarios microlenticulares (Borja, Ablitas, Monteagudo, Ribaflecha, Pozuelo, Calanda). Estas formaciones tienen características muy similares a las de los yesos del Complejo de Ulldemolins, del borde de los Catalanics. Ambas formaciones definen un cinturón que rodea a la cuenca del Ebro en sus márgenes sureste y suroeste entre Igualada (Barcelona) y Ribaflecha (La Rioja).

En la zona central tenemos yesos secundarios de facies laminado-nodulares correspondientes a las Formaciones Yesos Zaragoza y Yesos de Cerezo (Burgos), explotados éstos en Villalómez.

La Formación Zaragoza se explota especialmente en los bordes meridional y oriental (Mediana, Fodén, Azaila). Existiendo además importantes canteras en Tauste, Zuera, Alfajarí, Lácera, Quinto y Gelsa, que según el estudio sectorial del Plan Nacional de Minería se consideran las mayores reservas de yesos de España. (Regueiro y Calvo , 1997)

- Cuenca del Tajo, Depresión Intermedia y zona de la Mancha:

La cuenca del Tajo se puede dividir en una parte principal, que corresponde al Tajo occidental (Madrid), y una parte oriental (llamada Depresión Intermedia), separadas por la Sierra de Altomira.

En el oligoceno, en la zona norte de la cuenca del Tajo, se dieron yesos en las áreas de Jadraque, Cogolludo y Torrelaguna.

Durante el mioceno en la cuenca oriental se produjo sedimentación yesífera en Córcoles, Huete y Loranca y en la cuenca occidental en la Unidad Inferior (Yesos Basales), en Fuentidueña, Añover de Tajo y Borox. Después hubo yeso en la Unidad Terminal de la cuenca oriental y en la Unidad Intermedia de la cuenca occidental, en Chinchón, Villarrubia y Huerta de Valdecarábanos.

En la zona manchega se extienden los yesos de la Unidad Intermedia (Santa María del Campo Rus), continuando hacia el este hasta la cuenca del Júcar.

En Madrid, son muy importantes los depósitos de San Martín de la Vega y Vallecas, por su interés industrial.

- Cuenas de Calatayud y Teruel:

Durante el mioceno, de un modo muy similar a la cuenca del Ebro, se produce sedimentación evaporítica, que ha dado lugar a yesos, que han sido utilizados incluso como mampostería en muros de fábrica. También se dan diferencias entre los yesos de centro y de borde de cuenca, dándose en las zonas de transición abundantes canteras de meganódulos alabastrinos, a lo largo de los ríos Jiloca (Fuentes del Jiloca) y Perejiles (Torres y Mieres).

En la zona de Calamocha y Montalbán existen canteras en Navarrete, Bañón, y Martín del Río (estas últimas de edad oligocena).

En la cuenca de Teruel (fosa de Alfambra-Teruel-Ademuz) se han explotado yesos masivos en la unidad de los Aljezares (turolense), que se extiende desde el sur de Teruel hasta el norte de Cuevas Labradas (Guadalajara).

- Cuenca del Duero:

En la cuenca del Duero sólo hay evaporitas en las Unidades Inferior y Media del relleno neógeno, correspondientes al Mioceno medio y superior (Formación Cuesta). Se presentan yesos masivos junto con bancos de margas yesosas de colores grises y blanquecinos, su disposición es completamente horizontal y su edad miocena. Esta zona queda dentro del límite de las siguientes poblaciones: Villadiego, Palencia,

Medina de Rioseco, Toro, Tordesillas, Portillo, Cuellar y Peñafiel. Fundamentalmente en las inmediaciones de Palencia (Torquemada-Cerrato-Baltanas), y al sur y sureste de Valladolid (Iscar-Quintanilla de Onésimo. Cerca de Burgos también existen algunas explotaciones en el área de Villatoro.

En la zona de Almazán se han señalado yesos paleógenos plegados.

- Otras cuencas:

Son conocidos los depósitos yesíferos de la Unidad Superior de la cuenca de Granada, así como los yesos y margas yesíferas de la cuenca de Baza. Igualmente existen yesos en Caravaca, Campo Coy y al noreste de Totana. Puntualmente se conocen depósitos yesíferos en la cuenca neógena de Valencia y en las cuencas miocenas de Albacete (Hellín) y Valencia (Yesos de los Ruices), así como en Campo de Tarragona, Oviedo.

Actualmente, se puede observar el fenómeno evaporítico en algunas áreas endorreicas muy salobres, cabe destacar en La Mancha Campo de Criptana; las lagunas de la Nava y Villamarín de Campos en Castilla y León; la laguna de Gallocanta en la Ibérica, y Bujaraloz y Sástago en la depresión del Ebro. (Riba y Macau, 1962)

2.3.4 Geología Económica del Yeso en España

Los depósitos de yeso en España tienen una gran importancia geológica y minera a nivel mundial. Según Regueiro y Calvo, 1997, España es probablemente el tercer productor de yeso del mundo detrás de Estados Unidos y China. En Europa, España, es el líder en producción y consumo, además de ser el principal exportador.

La mayoría de las explotaciones tienen control extranjero, multinacionales europeas del sector, como *BPB*, *Lafarge* y *Knauf*.

La británica *British Plaster Board Industries (BPB)* es el principal productor español y europeo, fundamentalmente a través de su filial *Iberyeso*. Además beneficia el yacimiento almeriense de Sorbas, que posee la cantera más grande de Europa. También es muy importante el grupo industrial *Uralita-Platres Lafarge*, con las compañías *Yesos Ibéricos* y *Española de Placas de Yeso (EPYSA)*, que comercializan la marca *Pladur*, de placas de yeso laminado con cartón. El resto del sector lo

componen muchas compañías más pequeñas repartidas en el territorio yesífero español, cabe destacar la fábrica de *Knauf* en Guixers (Lérida).

El sector en España, tiene una asociación técnica y empresarial *ATEDY*, miembro de la europea *Eurogypsum*, que organiza un congreso bianual. Este congreso junto con la feria de la *Global Gips Trade* (asociación mundial de productores) conforman los eventos de mayor relevancia internacional en la materia.

El 65% de la producción se emplea en la construcción, el 25% en la industria y el 10% en la agricultura.

El Plan Nacional de Yesos iniciado en 1967 por el IGME, ha puesto de manifiesto que las reservas españolas en yeso son prácticamente ilimitadas, definiendo un centenar de buenos yacimientos con leyes de 75-95% de pureza en yeso, con unas reservas próximas a 10^{10}m^3 (Ortí, Rosell y Salvany, 1992).

De la información del Plan Nacional de Yesos, para Regueiro y Calvo, 1997 los yacimientos más importantes a destacar son:

En el triásico, Segorbe (Castellón); Tuejar, Chiva, Cofrents, Llosa de Ranes (Valencia), Almansa y Hellín (Albacete); Elda, Villena y Argot (Alicante); Ribaflecha (Logroño)

En el oligoceno en la Meseta Sur hay grandes yacimientos en Madrid, Cuenca y Guadalajara, teniendo los especímenes de mayor pureza mineral en Espinosa de Henares (Guadalajara) y en Villarrubio (Cuenca); en Puente La Reina, Lerín, Falce y Monteagudo (Navarra); en Aragón (en el límite entre Zaragoza y Teruel y en Tamarite de Litra en Huesca).

En el mioceno, en la Meseta Norte en Iscar (Valladolid), Torquemada (Palencia) Cerezo de Río Tizón y (Burgos); también en Lacera (Zaragoza); en la cuenca del Tajo (Madrid y Toledo); en Barcelona; San Miguel de Salinas y Benejuzar (Alicante); y en Sorbas (Almería).

2.4 Deshidratación del yeso

El yeso para construcción se fabrica calcinando piedras de yeso a temperaturas alrededor de 120°C y pudiendo llegar a 900°C. La piedra de yeso está compuesta por sulfato de calcio hidratado; con la cocción el agua se va perdiendo, en el entorno de los 120 grados se desprende parte del agua, dando lugar al semihidrato, continuando el calentamiento, el yeso acaba perdiendo todo el agua, quedando anhidrita, que sobre los 800°C comienza a descomponerse en SO₃ (gas que se emana a la atmósfera) y CaO (cal viva).

2.4.1 El sistema sulfato cálcico-agua

En la literatura científica se conoce como sistema *sulfato cálcico-agua* al conjunto de compuestos químicos procedentes de la deshidratación del yeso y a todos sus polimorfos.

Estos productos o fases, pese a ser conocidos y estudiados desde el siglo XIX, son objeto de amplio debate académico, persistiendo la discusión sobre su naturaleza precisa.

En las revistas especializadas de cristalografía y mineralogía se siguen publicando artículos con refinamientos sobre las estructuras cristalinas o sobre los mecanismos con los que funciona el sistema.

Los campos de estabilidad y las temperaturas de transformación de fase son difíciles de discernir con exactitud, debido a la gran cantidad de factores que influyen en el proceso, siendo referidos en la literatura siempre con intervalos de temperatura o entornos.

Las fases del sistema sulfato cálcico-agua más aceptadas son cinco³²:

³² Hasta el momento, en la bibliografía consultada, sigue abierto el debate científico sobre las fases del yeso, especialmente en torno del semihidrato y la anhidrita soluble, ya que numerosos autores proponen la existencia de una gama de *subhidratos*, dentro de la cuál el semihidrato es un caso particular, aunque eso sí con mayor incidencia estadística.

Para otros autores (Murat y Arnaud 1977) el semihidrato es la fase única de deshidratación parcial con definición cristalográfica, y el resto de subhidratos se deben a la existencia de agua adherida en los canales de la estructura y en las fisuras de las caras tras la deshidratación. El agua de los canales tiene cierta movilidad de modo que es complicado establecer su posición estructural y por eso caben las dos interpretaciones.

- Yeso:

Sulfato de calcio con dos moléculas de agua, conocido como Doble hidrato (DH)³³. Tiene simetría monoclinica³⁴ y su fórmula es $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Al terminar el ciclo de deshidratación-rehidratación, lo que se denomina *ciclo tecnológico del yeso*³⁵, el sulfato de calcio vuelve a formarse como fase estable del sistema, entonces se habla de yeso rehidrato (Lasheras, 1989), o yeso endurecido (SNIP, 1982).

- Semihidrato

Sulfato de calcio con media molécula de agua, denominado Semihidrato (SH), o Hemihidrato³⁶. Existe en dos formas alotrópicas, el Semihidrato alfa ($\text{SH}\alpha$) y el Semihidrato beta ($\text{SH}\beta$), que se diferencian fundamentalmente en la morfología cristalina y en el comportamiento. Son fases de la primera etapa de deshidratación del yeso y se da una u otra según la presión de vapor de agua del sistema: el alfa a alta presión y el beta a baja (Murat, 1977). Su simetría es hexagonal. Su fórmula es $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

La estructura de los semihidratos consiste en cadenas de poliedros de CaO_8 y CaO_9 apilados alternándose unos encima de otros, enlazados por iones sulfato. Los componentes de estas cadenas a lo largo del eje c se unen formando canales en los que se sitúa el agua (Bezou et al, 1995).

Para Bezou et al (1995), su simetría es hexagonal, encajando en un grupo espacial /121 los parámetros de red son $a = 12,0317 \text{ \AA}$; $b = 6,9269 \text{ \AA}$; $c = 12,6712 \text{ \AA}$; $Z = 12$.

³³ Denominación adoptada por RILEM en la recomendación *G1 Sulfates de Calcium et Materiaux dérivés. Nomenclatura Rilem* (1982).

³⁴ La estructura del yeso está descrita en el apartado sobre geología del yeso.

³⁵ En comparación con el *ciclo geológico del yeso*, el autor propone la denominación *ciclo tecnológico del yeso* para todos los procesos de transformación y cambios de fase del yeso industrial; más adelante se describirá con profundidad, haciendo hincapié en la terminología, pues es muy variada de unos idiomas a otros. En castellano, pueden darse confusiones de términos, dado el empleo del mismo vocablo *yeso*, para todas las etapas del ciclo tecnológico.

³⁶ En la literatura científica en inglés es frecuente encontrarlo abreviado como HH (*hemihydrate*).

Ballirano et al (2001) es el último trabajo publicado respecto al refinamiento de la estructura del semihidrato, en él se coincide en lo esencial con la estructura que se acepta en esta tesis, con una ligerísima diferencia en la medida de los parámetros de red.

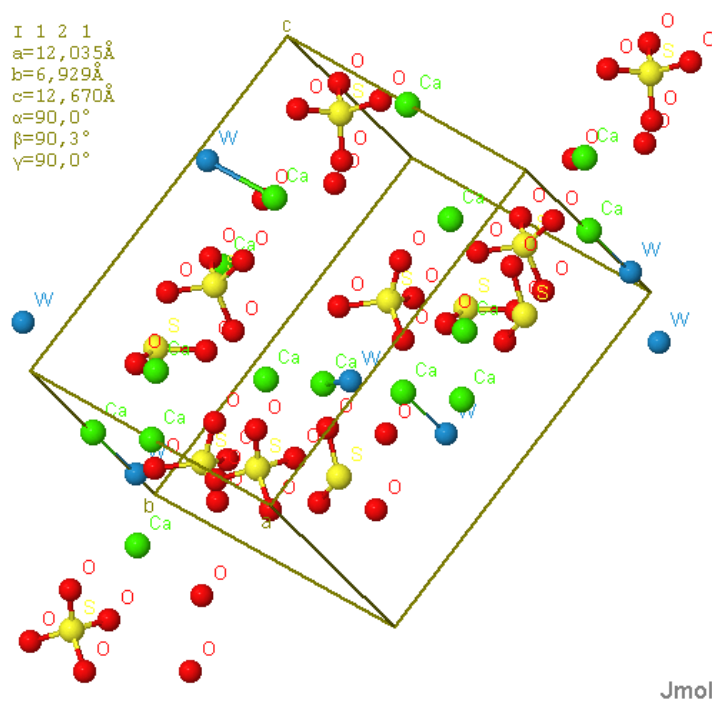


Figura 2-40. Estructura del semihidrato según Ballirano et al (2001). Imagen tomada de la American Mineralogist Crystal Structure Database (2007)

El agua en la estructura del semihidrato se aloja en los canales de un modo helicoidal rodeando a los oxígenos, pero tiene afinidad por el catión de calcio, con el que se enlaza mediante fuerzas de Van der Waals (Rull y Alía, 1990).

- Anhidrita soluble:

Anhidrita III (AIII) o anhidrita gamma (Aγ). Es la primera fase de deshidratación total del yeso, cristaliza en el sistema hexagonal y posee una pequeña cantidad de agua variable (ε), su fórmula química es por tanto $\text{CaSO}_4 \cdot \epsilon \text{H}_2\text{O}$. Se han descrito tres estados límite de la anhidrita soluble, por diferencias texturales y de comportamiento, son la anhidrita III beta (AIIIβ), la anhidrita III prima beta (AIII'β) y la anhidrita III alfa (Aα) (Wirshing, 1996).

La existencia como fases independientes de los semihidratos y de la anhidrita hexagonal, ha sido largamente discutida, para muchos autores se trataba de una sola fase con cantidad de agua variable de cero a dos tercios de molécula, y de carácter ceolítico *sensu stricto* (alojada en los canales y no perteneciente a la estructura). Para otros autores la estructura es idéntica, pero no comparten el concepto de agua ceolítica, sino que incluyen una cantidad variable en la estructura (Cano y Chatelain, 1958). Finalmente, desde los años 60 – 70 se consideran fases independientes, debido a que la cantidad de agua presente, principalmente en los canales se tiene en cuenta para ajustar el modelo estructural y este ajuste es diferente según la cantidad y posición de las moléculas de agua, que han podido ser fijadas y medidas gracias a las técnicas de Espectrometría de Infrarrojos y de Difracción de Neutrones con Radiación de Rayos X (Ballirano et al, 2001; Bezou et al, 1995).

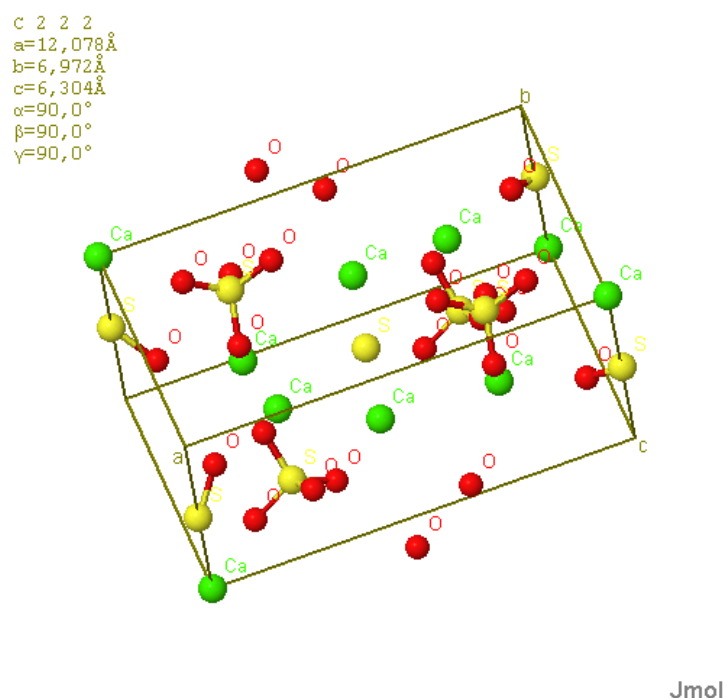


Figura 2-41. Estructura de la anhidrita soluble, según Bezou et al (1995). Tomada de la American Mineralogist Crystal Structure Database (2007).

- Anhidrita insoluble:

Anhidrita II (AII), o anhidrita beta (A β). Esta fase está totalmente deshidratada y su organización cristalina responde a una simetría ortorrómbica, coincidiendo plenamente con la anhidrita natural³⁷. Para algunos autores, el tamaño y forma de los canales de esta fase es clave para que no pueda alojarse agua con comodidad (Cano y Chatelain, 1958).

De la anhidrita ortorrómbica se han descrito tres polimorfos en función de su comportamiento de rehidratación, y se corresponden a tres estadios de temperatura, son la anhidrita ligeramente soluble (AII-s), la anhidrita totalmente insoluble (AII-u), y la anhidrita parcialmente disociada o anhidrita de pavimentos (AII-E)³⁸. En el último caso la molécula de sulfato cálcico comienza a descomponerse en SO₃ y CaO (Wirshing, 1996). Arredondo y Verdú (1991) y otros, hablan de *yeso hidráulico* para esta fase. Al poseer cal libre por la descomposición, puede formar fases hidráulicas a altas temperaturas, por combinación con silicatos que acompañen al yeso como impureza (habitualmente arcillas) y que también sufran el proceso de calentamiento a alta temperatura, o bien por la adición de material a modo de mezcla o aditivo.

- Anhidrita de alta temperatura:

Anhidrita I (AI), anhidrita disociada, o anhidrita alfa (A α). Esta anhidrita tiene simetría ortorrómbica, pero sólo es estable a alta temperatura, por encima de 1200°C, al descender la temperatura por enfriamiento pasa a anhidrita II.

2.4.2 El proceso de deshidratación

En el proceso de deshidratación del yeso influyen numerosos factores. Por una parte hay un grupo de variables propias de la naturaleza del material (factores internos), que se pueden dividir en tres bloques: factores estructurales (presencia de vacancias y dislocaciones), texturales (tamaño, distribución granulométrica, morfología, defectos superficiales de los cristales y existencia de maclas) y composicionales (impurezas), y

³⁷ Puede verse la descripción de la estructura en el apartado de geología de los sulfatos de calcio naturales.

³⁸ Estas denominaciones corresponden al léxico alemán, la s de soluble, la u de insoluble y la E del trabajo de aplicar el yeso para la fabricación de pavimentos continuos *estrichgips*.

por otra parte factores ambientales (externos), fundamentalmente: temperatura, presión, presión de vapor de agua y velocidad de calentamiento.

Para estudiar el proceso de deshidratación, los científicos, a su vez, han seguido tres vías: la determinación de las estructuras cristalinas de los productos formados a distintas temperaturas, la observación microscópica de la deshidratación, y la medida de las tasas de transformación (α), de unas fases en otras. Todas estas experiencias han sido realizadas variando las condiciones del material (factores internos) y las condiciones ambientales del sistema (factores externos), dando lugar a una abundante literatura sobre el tema.

Los resultados de estos estudios llevan a dos formas de explicar el proceso: por una parte los *modelos cinéticos* (Mc Adie, 1964), (Ball y Norwood, 1969), (Ball y Urie, 1970), (Khalil et al, 1971) y (Hudson-Lamb et al, 1996); y por otra los *modelos morfológico-texturales* (Beretka, 1982), (Murat, 1977), (Badens et al, 1998), (Sipple et al, 2001), a partir de los cuales se han elaborado las teorías de la deshidratación al uso³⁹. En especial la *teoría de la deshidratación por crecimiento cristalino*, y la de *deshidratación topotáctica* o *teoría coloidal*.

Los modelos cinéticos han dominado la explicación científica hasta los años 70. Con la mejora de las herramientas de visualización y control del crecimiento cristalino, los modelos morfológicos se han impuesto como el planteamiento teórico práctico más fructífero, para la resolución de los problemas pendientes en el ámbito del comportamiento del sistema sulfato cálcico-agua. A su vez, observaciones mediante espectroscopía infrarroja han permitido determinar con exactitud las posiciones de elementos móviles en la estructura, como las moléculas de agua, dando lugar a críticas severas hacia los modelos cinéticos, como la de Rull, Acosta y Alía (1989), en la que afirman refiriéndose a ellos: “*Este procedimiento presenta un problema serio, en cuanto que se elige el mecanismo en función de consideraciones puramente numéricas, sin considerar el sentido físico del mismo. Ello ha conducido a datos dispares*”. Incluso seguidores de los planteamientos puramente químicos como Hudson-Lamb et al (1996) comentan en su artículo sobre la deshidratación del yeso:

³⁹ Estas teorías en su esencia son válidas también para interpretar el proceso de rehidratación, según se verá más adelante, ya que ambos fenómenos (deshidratación e hidratación) suponen transformaciones de fases cristalinas debidas a cambios en las condiciones ambientales, uno a alta temperatura, y el otro a temperatura ambiente con aporte exterior de agua.

“In the literature much confusion exists about wich kinetic model best describes the reaction”⁴⁰.

En general, la existencia de dislocaciones en los sólidos en proceso de deshidratación es muy importante de cara a su reactividad. En el yeso y sus derivados las dislocaciones son más abundantes en los planos de exfoliación y en los bordes de los cristales (Murat, 1977). Esta cuestión de orden microestructural y textural afecta a la cinética de la deshidratación y condiciona la morfología de las fases resultantes del proceso de calentamiento.

En la *teoría de la deshidratación topotáctica* la estructura se acomoda y se reordena, y las transformaciones son a pequeña escala, de modo que la forma exterior se mantiene, aunque matizada por la formación de microbloques tridimensionales de material debido a la fisuración por deshidratación, según los ejes principales de simetría y las direcciones perpendiculares a ellos (Murat, 1977; Sipple et al, 2001, i y ii).

2.4.3 Transformaciones de fase

La secuencia teórica de transformación por deshidratación es la siguiente:

DH - SH (α / β) - A III (hex) - A II (ort) - A I

Figura 2-42. Secuencia de fases por deshidratación del yeso.

Pero la complejidad del sistema hace que esto suceda de múltiples maneras y que el comportamiento térmico del yeso no esté todavía completamente conocido, a modo de síntesis sobre la literatura al respecto se presentan las siguientes consideraciones:

⁴⁰ Traducción del doctorando: “En la literatura existe una amplia confusión acerca de cuál es el modelo cinético que mejor describe la reacción”

- Transformación yeso-semihidrato:

Al calentar el yeso se produce un fenómeno de deshidratación por pérdida del agua estructural. Considerando que el agua puede dividirse según su afinidad en agua aniónica y catiónica, también se observa un comportamiento diferente frente al calentamiento.

El agua catiónica, que está unida mediante enlaces débiles a los tetraedros sulfato, empieza a perderse por encima de 40°C, y el proceso finaliza totalmente entre 120 y 150°C.

El agua aniónica (enlazada a los oxígenos, mediante puentes de hidrógeno, más fuertes que las Fuerzas de Van der Waals), se puede perder, o bien de un modo continuo, desde el principio del calentamiento, o bien tras el escalón de la pérdida del agua catiónica, según sean las condiciones del sistema.

En este proceso influye la energía que se esté suministrando al yeso, así como la velocidad con la que esto suceda, y la presencia de vapor de agua, lo cual acelera la tasa de deshidratación (Mc Adie, 1964), y como los defectos cristalinos y las impurezas ayudan a la transformación⁴¹, los yesos mejor cristalizados y más perfectos tienen tiempos de deshidratación mayores (Murat, 1977).

Así se forma el semihidrato, con una cantidad de agua estructural entorno a 0,5 moléculas, según estudios de resonancia magnética nuclear, con un exceso, no estructural que podría estar en forma de agua *ceolítica*, ya que su estructura presenta unos canales interiores cuyo diámetro podría alojar moléculas de agua en forma de vapor, así como también se puede quedar retenida una pequeña cantidad de agua en las imperfecciones de las caras cristalinas.

De hecho, a nivel cristalino, el calentamiento supone una disolución parcial de la superficie del yeso y un crecimiento del semihidrato como nueva fase estable, con el agua reorganizada, lo cual, da lugar a una configuración geométrico-espacial diferente, que responde a otra simetría estructural.

Para explicar el fenómeno del crecimiento cristalino de los semihidratos McAdie, (1964), propone un modelo de deshidratación por *nucleación-propagación*, según el cual, se forman núcleos de semihidrato en dislocaciones y otros lugares con defectos

⁴¹ En algunos casos, las impurezas pueden bloquear las dislocaciones, en ese supuesto particular, retrasarían la deshidratación.

(vacancias) en el cristal del doble hidrato, se produce el crecimiento cristalino acompañado de pequeñas reacciones en las áreas circundantes a los núcleos y se propaga a lo largo de los planos de exfoliación.

En función de la presión de vapor de agua sobre las caras de los cristales nuclea el polimorfo alfa (alta presión), y el Semihidrato beta (baja presión), coexistiendo ambos frecuentemente. Si la deshidratación se realiza en autoclave, a presiones superiores a 1 bar, la formación de semihidrato se produce en estado líquido, lo que propicia un mecanismo de disolución-precipitación, dando lugar a la variedad alfa. Si la presión es inferior a 1 bar, el agua se elimina como vapor, dejando un sólido microporoso constituido por un conjunto amalgamado de pequeños cristales de Semihidrato beta (Murat, 1977). La presencia de aditivos e impurezas (sobre todo las solubles), influye en el proceso de crecimiento cristalino del semihidrato alfa sobre el yeso. El hierro es un inhibidor del crecimiento cristalino de los semihidratos.

Para Astilleros y Jordán (2004), siguiendo el proceso en un microscopio de fuerza atómica hidrotermal, a alta presión de vapor de agua, la reacción es más fluida y sencilla, mientras que a bajas presiones, el proceso es más complejo.

Por otra parte, puede suceder que la deshidratación sea completa a temperaturas relativamente bajas, formándose anhidrita III (Ball y Norwood, 1969). También es posible que se dé coexistencia de la anhidrita con los semihidratos, esta anhidrita se da cuando hay una presión de vapor muy baja, y es muy inestable e higroscópica, de modo que suele transformarse en contacto con el aire en semihidrato beta. Ambos polimorfos son en realidad los términos extremos de una serie más o menos continua de variedades intermedias, salvo que por razones industriales se desee fabricar estrictamente uno de los dos polimorfos.

Existe una variedad alfa de baja presión de vapor, con propiedades intermedias, que se forma cuando en el medio se producen oscilaciones bruscas de humedad (seco-líquido-seco) (Murat, 1977).

Se ha constatado mediante la medida de las energías de activación de las nuevas fases formadas, que la velocidad de cambio de fase no es constante y eso sugiere que en cada caso particular el fenómeno de la deshidratación se puede dar de formas distintas, Ball y Norwood (1969), amplían el modelo de Mc Adie (1964) demostrando que además del control por nucleación y crecimiento se da según las condiciones un *control por límite de fase* y un *control por difusión*.

Hudson-Lamb, Strydom y Potgieter (1996), estudian la deshidratación térmica parcial del yeso de un modo comparativo en especímenes naturales y en muestras puras sintéticas, recogiendo los modelos anteriores y otros similares de otros autores.

Estos autores determinan la existencia de tres estados de deshidratación del yeso puro sintético, que se corresponden a tres modelos cinéticos diferentes con tres energías de activación distintas para cada estadio, mientras que para los yesos naturales los estadios de deshidratación parcial son cuatro.

La presencia de impurezas va a ser un factor especialmente relevante e influyente en la energía de activación, normalmente haciendo que ésta sea más baja.

También indican estos autores la coexistencia de semihidrato y anhidrita durante intervalos de temperatura variables dependiendo de factores internos (tamaño, impurezas, morfología...), de modo que los intervalos de coexistencia son diferentes para los yesos puros y para los naturales.

- Transformación semihidrato-anhidrita

El agua, se pierde en los semihidratos (alfa y beta), entre 150 y 200°C. La estructura de los semihidratos contiene canales, según se ha visto anteriormente, y el agua alojada en los canales se extrae con cierta dificultad, de modo que siempre queda una pequeña cantidad retenida, lo mismo sucede con el agua que se ha introducido en las fisuras producidas en la superficie de los cristales por las tensiones térmicas de la deshidratación (Ball y Urie, 1970). Para algunos autores el agua que queda en la anhidrita soluble, es de carácter ceolítico, ya que la energía de activación necesaria para extraerla de los canales es del mismo orden de la necesaria en las zeolitas.

En general el proceso de transformación de semihidrato a anhidrita soluble se produce por la salida del agua y la reordenación de la estructura, que se explica como una pequeña contracción, por lo cuál una simetría hexagonal como la del semihidrato es aceptada para la anhidrita.

Para un proceso de deshidratación total, encaja un mejor un modelo de simetría ortorrómbica para la anhidrita (Bezou et al, 1995).

Como se ha visto anteriormente la anhidrita soluble puede formarse directamente del yeso sin pasar por los semihidratos, en régimen de presiones de vapor muy bajas (Murat, 1977).

Para Beretka et al (1982), tanto la transformación semihidrato a anhidrita soluble, como la de yeso a anhidrita soluble, se inician en las zonas de dislocaciones que existen en la superficie de los cristales de yeso o semihidrato, produciendo una coalescencia de vacancias, todo ello genera nuevas grietas y fisuras paralelas a la dirección [001], del yeso original, en las que se produce sinterización.

- Evolución de la anhidrita a alta temperatura. Transformación anhidrita hexagonal-anhidrita ortorrómbica:

La transformación de anhidrita hexagonal en anhidrita ortorrómbica (AIII a AII), comienza sobre 360°C a presión ambiente. (Kalil et al, 1971). A altas presiones (fabricación en autoclave), se forma anhidrita ortorrómbica entre 160 y 180°C.

En las etapas iniciales del proceso aparecen gérmenes desordenados de la anhidrita ortorrómbica en la superficie de la anhidrita hexagonal, estos gérmenes precisan cierta energía para su organización. Según Murat (1977) el papel del agua residual en el proceso de transformación de AIII a AII está sujeto a controversia⁴², existiendo dos posibilidades: la primera es que se ceda y se pierda, provocando una recrystalización en estado sólido (proceso similar al metamorfismo), la segunda posibilidad es que no se pierda sino que se forme un microsistema sulfato cálcico-agua, en el que se desarrolle la AII como fase estable a las condiciones de alta temperatura (metasomatismo).

En la fabricación industrial, es difícil que se obtengan fases puras; lo habitual es que se obtengan mezclas en función del tiempo de cocción y la temperatura. Incluso a alta temperatura se obtienen varios tipos de anhidrita ortorrómbica, con diferentes comportamientos durante la rehidratación:

A II-s (Anhidrita ligeramente soluble) producida entre 300 y 500°C, de rápida rehidratación

AII-u (Anhidrita insoluble), producida entre 500 y 700°C, de lenta rehidratación

⁴² En el momento de la redacción de la tesis, el autor no ha encontrado ninguna publicación al respecto que aclare la situación. Mediante Microscopía Hidrotermal de Fuerzas Atómicas (HAFM), se han realizado trabajos sobre la deshidratación del yeso (Astilleros y Jordán 2004), pero tan sólo se ha experimentado con temperaturas máximas de 180°C, de modo que no se ha podido observar directamente el fenómeno de la transformación AIII a AII todavía.

All-E (Anhidrita disociada parcialmente), obtenida por encima de 700°C, de tiempo de reacción en la rehidratación intermedio

- Descomposición térmica de la anhidrita:

Tras la deshidratación completa, al alcanzar el límite de estabilidad del sulfato de calcio, se produce un fenómeno de descomposición térmica con la ecuación general:



La mayoría de los estudios sobre esta reacción se han realizado mediante Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría. Pero el problema resulta muy complejo, pues como ya se ha visto el comportamiento en calentamiento de los sulfatos de calcio es muy complicado y se ve afectado de numerosas variables, tanto internas como externas. En la descomposición afectan principalmente: la atmósfera del horno (vacío en algunos casos, medio acuoso en otros), la tasa de flujo y composición química de los gases presentes, la temperatura, la velocidad de calentamiento, el tamaño y forma de los granos y la presencia de impurezas. Haciendo variar mucho el punto de inicio y la tasa de transformación de cada proceso.

Aunque la transformación total se describe sobre 1400°C, para que el proceso sea ventajoso en términos industriales, la descomposición como tal, en horno de gas o al aire, puede llegar a comenzar entre 700 y 800°C, y la tasa, medida en cantidad de CaO producida, varía en función del tiempo de calentamiento. Por ejemplo, Colussi y Longo (1974) indican que a 900°C, durante seis horas, se produce un 17,7% de CaO.

Se ha descrito en el sistema un eutéctico sobre 1380°C en el que se forma un compuesto con las dos fases: $\text{CaO} \cdot \text{SO}_4$.

A alta temperatura y con una velocidad de calentamiento rápida se pueden producir problemas en la descomposición, ya que se forma una capa de material fundido que ejerce un papel aislante en los granos rodeados por ella.

La presencia de impurezas es uno de los factores que más influyen en el proceso:

Efecto de la sílice:

Con cantidades altas de sílice (SiO_2) en el sistema la descomposición se acelera considerablemente y se baja el punto de transformación. Pudiéndose formar silicatos

cálcicos, en un porcentaje mayor cuanto menor sea el tamaño de grano de la sílice (Colussi y Longo, 1974).

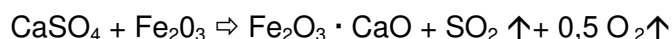
Los silicatos cálcicos más comunes son ortosilicato cálcico (Ca_2SiO_4), piroxilicato cálcico (Ca_3SiO_7) y metasilicato cálcico (CaSiO_3)

La descomposición en presencia de sílice puede comenzar a 900°C y la aceleración se percibe a partir de 970°C , observándose un incremento del efecto en presencia de óxido de hierro (Fe_2O_3) y de cloruro sódico (NaCl), en una proporción en torno del 3% (Colussi y Longo, 1974).

La alúmina (Al_2O_3), facilita la descomposición térmica, haciendo que la reacción empiece sobre los 900°C .

El caolín deshidratado ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), tiene un efecto acelerante al principio del proceso, mucho mayor que el de la sílice, pero al final del proceso, a temperatura elevada (por encima de 1100°C) se descompone en silimanita ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) y sílice y se aminora el efecto acelerante por tratarse de una fuerte reacción exotérmica.

El hierro (Fe_2O_3), favorece la descomposición, haciendo que empiece a los 900°C , produciéndose la siguiente reacción:



El vapor de agua tiene un considerable efecto sobre la reacción, favoreciéndole con su presencia. Este efecto aumenta cuando además de vapor de agua existe en el sistema sílice o caolín.

Resumiendo se puede ver, que el efecto de las impurezas hace disminuir el punto de inicio de la descomposición térmica, y por otra parte acelera el proceso. Esto se debe a la formación de polisilicatos, aluminatos o ferritas que puede tener lugar a relativamente bajas temperaturas (750°C). Demostrándose en la literatura científica (Colussi y Longo, 1974) que el aditivo más eficaz en términos generales es la sílice, lo que equivale en términos mineralógicos al cuarzo, como impureza natural del yeso.

2.5 Hidratación del yeso

2.5.1 El proceso de hidratación: Fraguado del yeso

El yeso cocido en polvo se amasa con agua para ser aplicado en obra, dando lugar a una pasta con una viscosidad adecuada al tipo de trabajo que se ha de realizar. Al tratarse de un producto deshidratado formado por fases reactivas al agua se produce un fenómeno de rehidratación, conocido como *fraguado*, y que provoca el endurecimiento de la pasta. El inicio de la reacción de rehidratación se llama *principio de fraguado* y su conclusión *final de fraguado*.

Este proceso tiene dos aspectos a considerar: el químico-mineralógico (hidratación-cristalización), y el físico-mecánico-reológico (endurecimiento por aumento de resistencias y cambios de estado: líquido-viscoso-sólido) (SNIP, 1982).

El estudio experimental y teórico del fraguado del yeso ha sido una constante en la investigación tecnológica de este material. En 1977, Villanueva realiza una ponencia resumen en el XIII Congreso de la *Eurogypsum*, celebrado en Barcelona. En esta comunicación se exponen los resultados del Coloquio de la Comisión Científico-Técnica de la *Eurogypsum*, sobre el fraguado, que fue una de las bases fundamentales para el desarrollo posterior de la teoría de la hidratación.

Durante este proceso, el semihidrato y la anhidrita, fases anhidras, o parcialmente hidratadas del polvo de yeso cocido, se transforman en yeso, pudiendo darse este cambio mediante dos mecanismos que han conducido a dos teorías:

- “Teoría del crecimiento cristalino o de la cristalización”:

Le Châtelier, siguiendo los estudios iniciados en el siglo XVIII por Lavoisier, propone esta teoría en 1887, aclarando el mecanismo de la hidratación del yeso a la comunidad científica. Parte de la idea de que primero se forma una disolución saturada de la fase anhidra y sobresaturada respecto al dihidrato, a partir de la cual crece el yeso. (SNIP, 1982)

Según esta teoría, seguida por la mayoría de los autores⁴³, (Arens, 2002) (Singh y Middendorf, 2007), el fraguado se produce en tres fases. La primera se denomina

⁴³ A día de hoy sigue existiendo debate científico sobre los mecanismos de fraguado del yeso, de hecho sorprende que la mayoría de los autores recojan en sus artículos, en el apartado de

periodo de inducción y termina con el principio de fraguado. Al contacto con el agua de amasado, las fases anhidras se disuelven parcial o totalmente, liberando iones sulfato y calcio en el seno de la disolución, que en poco tiempo queda saturada respecto al yeso como doble hidrato.

A partir de esa disolución sobresaturada puede cristalizar el yeso por formación espontánea de núcleos de cristalización (nucleación homogénea), o sobre impurezas, sobre gérmenes inducidos, o sobre las superficies de las fases iniciales que no se hayan disuelto por completo (nucleación heterogénea).

La velocidad de hidratación en este estado depende de la abundancia de núcleos, de la velocidad de formación de los mismos y de la velocidad de crecimiento de los cristales, que viene dada por las condiciones ambientales. La longitud y el tamaño de los cristales depende, entre otros factores de la relación agua / polvo de yeso cocido⁴⁴ al ser amasado y de la reactividad del sólido. Al principio los cristales son muy finos y luego van aumentando de tamaño (Chatterji y Jeffrey, 1963).

Según la teoría del crecimiento cristalino, durante este tiempo, llamado *periodo de inducción* se están formando y disolviendo los posibles núcleos de crecimiento cristalino, hasta consolidarse los que tienen un tamaño superior a un determinado radio crítico que les estabiliza termodinámicamente (Prieto, 1990). El tamaño del radio crítico es inversamente proporcional a la sobresaturación, de modo que cuanto mayor sea ésta menor será el tamaño crítico necesario para que comience la cristalización (Singh y Middendorf, 2007)

Durante la segunda fase se produce el crecimiento cristalino del yeso.

Se va dando a la vez la disolución de los componentes anhidros (semihidratos y anhidritas) y el crecimiento de la fase hidratada estable a presión y temperatura ambiente (yeso). El crecimiento de los cristales de yeso es alimentado por los iones sulfato de la disolución que difunden a través de la fase acuosa (Ridge, King y Molony,

introducción frases al respecto, como la del trabajo más reciente recopilatorio sobre la materia de Singh y Middendorf (2007) : *"Nevertheless despite the intensive research work during the past decades, there is still considerable debate and uncertainty over the mechanism of gypsum crystal growth"* (A pesar del intenso trabajo de investigación realizado durante las pasadas décadas todavía hay un debate considerable e incertidumbre sobre el mecanismo de crecimiento cristalino del yeso. Traducción del doctorando).

⁴⁴ En términos tecnológicos se habla de relación agua/yeso.

1972). El yeso crece como placas o como agujas en superficies favorables de las fases anhidras en disolución o sobre los gérmenes. Esta etapa se caracteriza por una elevación de la temperatura del sistema muy significativa, que se llega a percibir manualmente cuando se manipula el yeso⁴⁵.

La tercera fase del proceso de fraguado da lugar a una reticulación de los cristales por contacto intercrystalino de las nuevas formaciones, con ello va aumentando la resistencia de la masa que va a fraguar.

Numerosos autores han estudiado la cinética de la reacción de hidratación, ajustándola habitualmente a la ecuación de Avrami:

$$\alpha = 1 - \exp(-at^m)$$

En la que α es la fracción deshidratada, t el tiempo, m una constante que depende del tiempo de formación de los nuevos cristales, y a un término de ajuste.

Este modelo describe la reacción, que tiene una forma sigmoideal, que se confirma tomando medidas de temperatura o de conductividad eléctrica durante el tiempo que dura el fraguado.

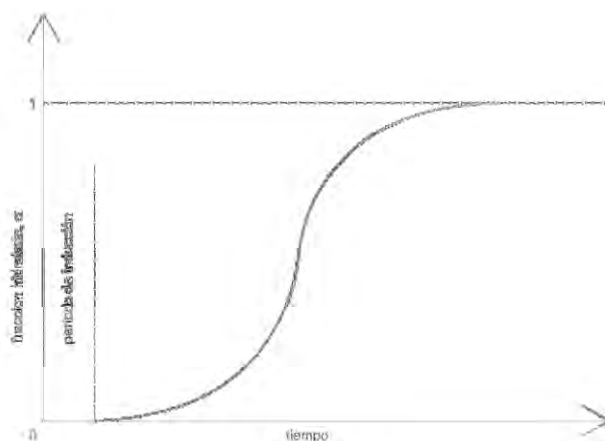


Figura 2-43. Modelo del fraguado del yeso. Adaptada de Singh y Middendorf (2007).

Ridge (1964) y Shiller (1962), opinan que estos modelos son insuficientes ya que no tienen en cuenta la fase de disolución de las fases deshidratadas, ambos proponen

⁴⁵ La reacción de hidratación es exotérmica en concordancia con la reacción de deshidratación que es exotérmica.

por separado un modelo alternativo basado en las relaciones geométricas del semihidrato en disolución y del doble hidrato en crecimiento.

El grupo de Ridge apoyado en nuevas técnicas instrumentales publica una reconsideración de la teoría, mejorando sus propios modelos de los años 50-60, y establece una fórmula general para la hidratación del semihidrato beta sin aditivos (Ridge, King y Molony, 1972):

$$d\alpha/dt = k\alpha (1-\alpha)^{2/3}$$

Para Cournil y Galtier (1982), hay que tener en cuenta dos tipos de modelos cinéticos distintos en el fraguado del yeso, uno relacionado con la disolución de las fases anhidras (cinética de disolución) y otro para la nucleación y el crecimiento de la fase hidratada (cinética de nucleación y crecimiento), y ser estudiados los fenómenos por separado y en conjunto.

- “Teoría coloidal”:

Esta teoría es reflejo de la teoría coloidal del endurecimiento de cementos enunciada por Michaelis en 1909, en la que se expone que la formación de las nuevas fases hidratadas se produce en un medio gelificado⁴⁶, a través de una película de agua adsorbida por los cristales en disolución. Las tres etapas del fraguado del yeso para los autores que siguen esta teoría, serían: primero un periodo de inducción en el que se produce la adsorción de agua por parte de las fases anhidras a través de fuerzas electrostáticas e introducción en su microestructura a través de fenómenos de microcapilaridad, formando una estructura gelificada lo cual da lugar a principio de fraguado. Esta etapa está afectada por la presencia de aditivos e impurezas que actúan sobre el proceso de gelificación.

Murat en 1974, publica observaciones bajo microscopio electrónico acompañadas de análisis térmico diferencial, en la que se muestran granos de semihidrato beta, en los que se puede observar una microporosidad y sobre los cuales se produce un crecimiento de yeso producido por cristalización superficial producida de un modo

⁴⁶ Según la introducción al tema en el manual francés SNIP (1982).

lento, en 18 horas, en una atmósfera del 80% de humedad relativa y a una temperatura de 25°C (Murat, Pusztaszeri y Gremion, 1974).

La segunda etapa produce un aumento de volumen por penetración del agua a niveles intermoleculares e interatómicos, con el inicio de la formación de yeso y un fuerte aumento de la temperatura del sistema, que acabaría con el final de fraguado.

Finalmente hay un periodo de endurecimiento por interpenetración de los cristales de yeso, pero sin apenas aumento de temperatura. (SNIP, 1982).

Esta teoría ha ido perdiendo partidarios con el tiempo para el sistema del semihidrato, ya que la moderna concepción del proceso de fraguado incluye en la etapa de disolución una captación de agua, que se dispone como una fina lámina de agua sobre los cristales de las fases deshidratadas. Es en el interior de esta interfase acuosa, donde se produce la nucleación y posterior crecimiento cristalino (Singh y Middendorp, 2007), lo cual podría representar la región gelificada de la teoría coloidal.

Para la anhidrita II, que tiene una solubilidad menor, sobre todo en algunos cristales de gran tamaño y poca rugosidad superficial, el modelo coloidal, con gran influencia de la morfología preexistente es seguido por algunos grupos actuales (Sievert, Wolter y Singh, 2005).

2.5.2 Reactividad al agua e hidratación de las fases puras

Tanto en la teoría de la cristalización como en la teoría coloidal, se pone de manifiesto la importancia de la reactividad de las caras de los cristales de las fases anhidras, influyendo notablemente su rugosidad en la solubilidad y en el posterior proceso de nucleación y crecimiento cristalino. También es importante el tamaño y la forma de los cristales en relación con su demanda de agua para su completa hidratación.

Finot et al (1997), a través de la microscopía de fuerza atómica demuestran que no todas las caras del cristal de semihidrato son igualmente reactivas independientemente de su rugosidad. Sostienen estos autores que la cara (010) es hidrofílica, mientras que las caras (120) y (-101) son estables (poco reactivas al agua). Relacionan esta propiedad con el hecho de que la superficie (010) es la que posee capas de agua estructural.

- Semihidrato:

El semihidrato beta, está generalmente formado por una acumulación de pequeños cristallitos, mientras que el semihidrato alfa está constituido por cristales grandes bien formados y con aristas vivas. Estas diferencias morfológicas provocan cambios en su comportamiento de hidratación. Para conseguir la misma consistencia el semihidrato beta precisa mayor cantidad de agua, lo cual redundará en una mayor porosidad del yeso fraguado, con menores prestaciones mecánicas que los yesos de semihidrato alfa (Sanz, 2003). También sucede que para una misma cantidad de agua, los productos procedentes del fraguado de semihidrato alfa tienen mejor comportamiento mecánico, debido a que la solubilidad es distinta, y por tanto la formación de núcleos durante el periodo de inducción también, dándose mayor número de núcleos de tamaño pequeño en el caso del semihidrato beta, mientras que en el alfa hay menos núcleos de mayor tamaño, lo cual se traduce en diferencias en la textura final y en el hábito de los cristales (Singh y Middendorf, 2007)

- Anhidrita:

La anhidrita III en presencia de vapor de agua se transforma en semihidrato y sigue su comportamiento de hidratación.

En el caso de anhidritas tipo II, en fases con cristales muy grandes donde la disolución completa es difícil, el mecanismo de fraguado coloidal, ha sido descrito por varios autores.

El primero en exponerlo fue Murat (1977), que propone para la anhidrita ortorrómbica un mecanismo de hidratación a través de una disolución parcial de la superficie y un crecimiento epitaxial con características topotácticas⁴⁷, influyendo en este proceso mucho la temperatura de fabricación, ya que hay un amplio rango (400-700°C) y modificándose las propiedades superficiales. También concluye que en general se precisan activadores, como los sulfatos de sodio, potasio, aluminio, hierro o zinc,

⁴⁷ Los crecimientos cristalinos de una sustancia a expensas de otra preexistente que la condiciona geométricamente se denominan *epitaxias*, si además se mantienen las relaciones cristalográficas el fenómeno se conoce como *topotaxia*.

bases débiles como la cal y productos hidráulicos, como el clinker del cemento Pórtland, escoria de altos hornos, cenizas volantes de lignito ricas en cal. Según Murat la transformación de la anhidrita a yeso es lenta y nunca es total.

La temperatura de calcinación de la anhidrita modifica la superficie específica, la granulometría, la exoemisividad y la cinética de disolución. Estos cambios se dan por variaciones de defectos microcristalinos debidos a la sinterización que se produce en los granos a altas temperaturas (Hugo y Guilhot, 1982)

Para Murat, Haijouji y Comel (1987) la cinética de hidratación de la anhidrita ortorrómbica sintética pura, obtenida por calcinación de yeso de laboratorio, depende de la temperatura de fabricación, de la activación mecánica por molienda y de la existencia y naturaleza de otros cationes en la solución, empleados como activadores químicos.

Pina et al (2000), empleando microscopía de fuerza atómica concluyen que la disolución de la anhidrita es muy distinta de unas caras a otras, siguiendo mecanismos distintos en cada cara y con ello fenómenos posteriores de nucleación y crecimiento cristalino del yeso con diferencias cristalográficas y morfológicas.

Sievert, Wolter y Singh, (2005), pese expresan la controversia existente en la comunidad científica⁴⁸, pero exponen que el yeso crece a expensas de la anhidrita en sus paredes por disolución parcial y precipitación in situ del yeso, y la nueva fase mantiene relaciones cristalinas con la antigua (topotaxia), creciendo el yeso con el eje C paralelo al eje C de las anhidritas. Proponen un mecanismo de hidratación a través de la formación de una película superficial inestable sobre la anhidrita, en la que se desarrolla la nucleación y el crecimiento cristalino a expensas del grano de anhidrita (figura 2-44).

Estos autores reconocen el papel de la cal, en forma de hidróxido cálcico diluido, como activador, así como del sulfato de magnesio hidratado. También miden resistencias finales tras el fraguado, y consideran que éstas dependen del grado de hidratación en primer término, siendo el fenómeno clave la nucleación, y que esto provoca cambios morfológicos y texturales, con diferencias en función del activador empleado.

⁴⁸ En el citado artículo los autores afirman: “*It appears that controversies exist regarding the mechanism of hydration and requires further investigations*” (Parece que existen controversias sobre el mecanismo de hidratación, y se requerirán investigaciones más profundas. Traducción del doctorando).

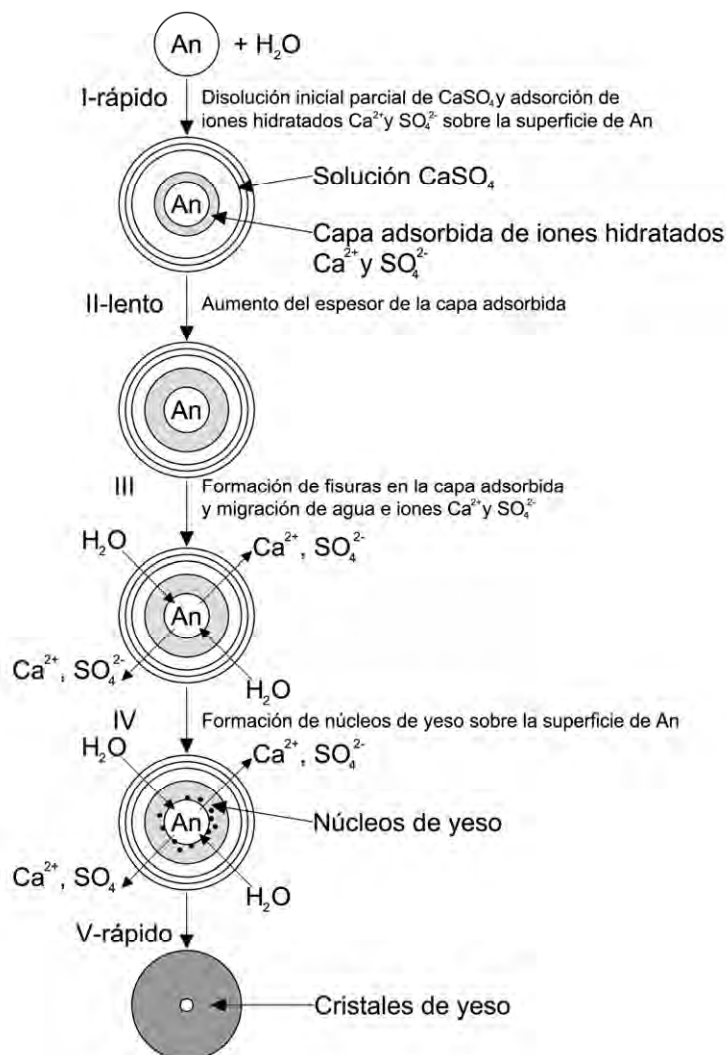


Figura 2-44. Fraguado de la anhidrita II. Esquema traducido, tomado de Sievert, Wolter y Singh (2005).

2.5.3 Relación entre el hábito cristalino y las propiedades de los yesos rehidratados.

La base del comportamiento mecánico del yeso fraguado se encuentra en las zonas de unión entre los cristales de yeso rehidratados, mediante el equilibrio entre las fuerzas de cohesión, la interpenetración de los cristales del entramado y la microdisolución por presencia de agua. Estas áreas y la circulación de agua en ellas están definidas por la microestructura del yeso y por la textura del cuerpo poroso. Estos parámetros son esencialmente morfológicos, y vienen desarrollados por el proceso de nucleación y crecimiento cristalino que se produce durante el fraguado del yeso.

El tamaño, la forma y la distribución granulométrica de los cristales tienen una gran incidencia en las propiedades reológicas y mecánicas de la pasta. Productos de morfologías relativamente planas requieren menor cantidad de agua para su fraguado, lo que se traduce en una reducción de la relación agua/yeso, generando cuerpos menos porosos y por lo tanto más resistentes mecánica e hídricamente (Sanz, 2003).

En el proceso de crecimiento la materia se va incorporando a las caras de los núcleos, la estructura cristalina de cada sustancia marca las direcciones preferentes y se genera una forma característica conocida como hábito. El hábito puede tener variaciones dependiendo de las condiciones de crecimiento como: el nivel de sobresaturación, la velocidad de sobresaturación y otras características químicas del medio. Cada cara del cristal crece con una determinada velocidad o tasa de crecimiento. Modificaciones sobre la velocidad del crecimiento de las caras puede dar lugar a morfologías diferentes (Prywer, 1999).

La presencia de determinados iones, como impurezas en la solución, puede inhibir el crecimiento en alguna de las caras y favorecer el desarrollo de otras.

El pH y la temperatura también inciden sobre la morfología (forma y talla), al incidir en cada uno de los pasos de todo el proceso (disolución, nucleación y crecimiento).

Las relaciones entre la morfología cristalina y las propiedades mecánicas han sido estudiadas por varios autores. A partir de un encargo de RILEM⁴⁹ en los años 70 el

⁴⁹ RILEM: Red Internacional de Laboratorios de Ensayo de Materiales. Dentro de RILEM, se establecen comisiones de duración fija, para tratar temas específicos, sobre ensayos de un material. De 1975 a 1980, tuvieron lugar los trabajos de la Comisión 23, que versaban sobre los ensayos de fraguado del yeso. Esta Comisión fue dirigida por Murat y sus resultados fueron muy fructíferos. En 1976 en Madrid, se realizó una reunión de la Comisión Científico-Técnica

grupo de Murat comenzó a trabajar empleando la microscopía electrónica de barrido (Jeandot, y Murat, 1971) y (Murat, Pusztaszeri y Gremion, 1974) y sentaron las bases para posteriores trabajos como los de Caspar et al (1996) y de Jeulin, Monnaie y Péronnet (2001).

Todos los autores citados concluyen que existen dos tipos de factores que influyen en los cambios morfológicos: una serie de factores internos al proceso, en los que se incluyen las modificaciones en cada uno de los pasos, de disolución, nucleación y crecimiento, con especial incidencia de las velocidades relativas en cada etapa y de los mecanismos de adhesión interna entre los cristales; y por otra parte factores externos, como son la presencia de esfuerzos mecánicos, los cambios ambientales durante el fraguado y los efectos de adsorción, humidificación y secado.

También los factores ambientales inciden en la cinética del crecimiento cristalino del yeso. Jeulin Monnaie y Péronnet (2001), han estudiado experimentalmente la incidencia la temperatura en el hábito y han propuesto un modelo matemático para la predicción de la morfología del crecimiento cristalino bajo distintas tasas de sobresaturación (partiendo de temperaturas diferentes: un caso a 5°C, otro a temperatura ambiente y otra a 70°C). En la figura siguiente se observa cómo aumenta el tamaño de los cristales de yeso al elevarse la temperatura de fraguado.

de la Eurogypsum en la que se expusieron los trabajos, siendo resumidos y presentados al XIII Congreso de la *Eurogypsum* por el profesor Villanueva.

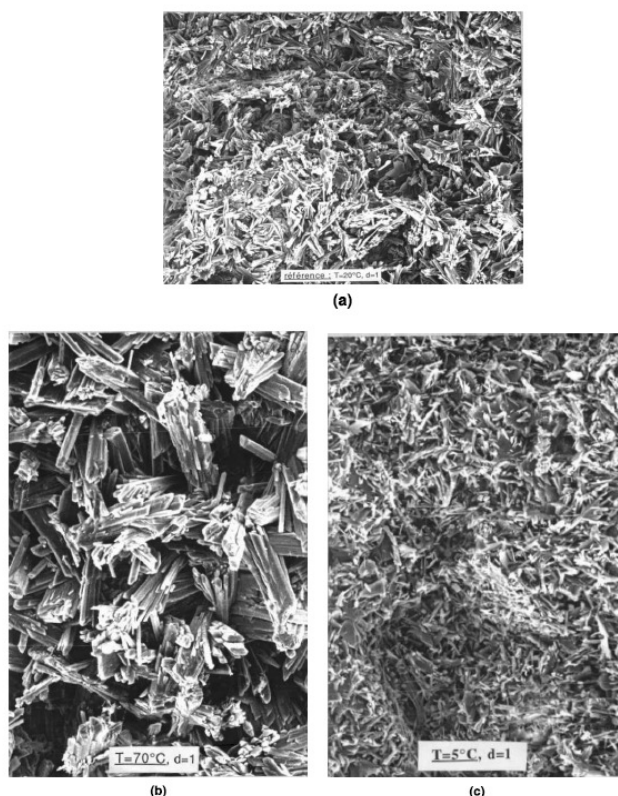


Figura 2-45. Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), en las que se pueden apreciar las diferencias morfológicas atribuidas a la temperatura, la fotografía (a) yeso fraguado a temperatura ambiente, (b) yeso fraguado a 70°C y la (c) yeso fraguado a 5°C. Figura tomada de Jeulin, Monnaie y Peronet (2001).

Otros aspectos que actualmente tienen especial interés son el estudio del mecanismo de deslizamiento por disolución bajo presión (*Pressure Solution Creep: PSC*), (Colombani y Bert, 2007), y los efectos de los ciclos de disolución-cristalización (Reynaud et al, 2006), en los que están presentes, tanto las propiedades geométricas superficiales, como el hábito cristalino.

El papel del empaquetamiento del agua superficial como factor de unión (Chappuis, 1999) ha sido también acogido con gran atención por la comunidad científica.

La existencia de caras planas y la posibilidad de agrupamiento según caras paralelas han sido descritos como unos de los factores más importantes en la cohesión mecánica de los materiales conglomerados. Un modelo para los materiales que incorporan agua durante su endurecimiento ha sido propuesto por Chappuis (1998). Según este modelo, si los cristales poseen suficiente “planeidad” entre sí pueden acercarse mucho unos a otros, y si la distancia entre dos cristales es menor de 9 Å, entonces el agua interlaminar se incorpora a la estructura cristalina produciendo la

unión entre los cristales, dando lugar a un sólido continuo. Este modelo contribuye a la explicación de las mayores resistencias en yesos alfa, anhidritas II frente a yesos procedentes del fraguado de semihidrato beta y en los cementos tipo portland a partir de la hidratación del gel CSH, como los conglomerantes que dan lugar a materiales conglomerados de mayores resistencias relativas.

Investigaciones sobre los morteros de edificios históricos del norte de Alemania, que se han conservado en buenas condiciones han puesto de manifiesto que la morfología de los yesos tradicionales es subredondeada- semiprismática, con tamaño de grano pequeño y compacto. (Middendorf y Knöfel, 1998). Estos morteros, al igual que otros muchos recogidos en una reciente tesis sobre morteros de yeso al exterior (Arens, 2002), están compuestos por anhidrita de alta temperatura, como material de base.

2.5.4 Influencia de aditivos e impurezas en el hábito del yeso

El yeso como producto industrial, habitualmente es aditivado para su empleo más eficaz en construcción. Es común el empleo de retardadores, acelerantes, espesantes, plastificantes, aireantes y defloculantes. De todos estos aditivos, los más importantes son los acelerantes y los retardadores.

- Efecto de los aditivos acelerantes en el crecimiento cristalino

Para aumentar la velocidad de fraguado, el factor clave según la mayoría de los autores es la etapa de la nucleación. Durante el periodo de inducción se produce el agrupamiento de los iones de calcio y de sulfato presentes en la lámina de agua que rodea a las fases anhidras durante su disolución. Este agrupamiento da lugar a núcleos de doble hidrato, los cuales han de tener un determinado tamaño (radio crítico) para poder prosperar como núcleos de cristalización. El tamaño del radio crítico es inversamente proporcional a la sobresaturación, es decir, a altas sobresaturaciones el tamaño necesario es menor, con lo cual el periodo de inducción dura menos tiempo y con ello la velocidad de hidratación aumenta. (Singh y Middendorf, 2007).

Los acelerantes más comunes son los ácidos fuertes inorgánicos, las sales de ácidos fuertes y las bases débiles (cal).

El efecto de aceleración se puede conseguir siguiendo dos caminos: incrementando la nucleación de un modo artificial, mediante la adición de gérmenes; o bien aumentando la velocidad con la que los iones calcio y sulfato son transportados y se van incorporando a las caras en crecimiento, mediante un aumento de la velocidad de disolución del semihidrato.

El incremento de la superficie específica, también produce una mayor tasa de nucleación, al haber más lugares apropiados para que esto suceda. Las imperfecciones y la rugosidad de la superficie también influyen de la misma manera.

La presencia de doble hidrato en la solución tiene a su vez un efecto de aceleración, pero provoca cambios morfológicos que se traducen en una disminución de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales conglomerados fabricados a base de yeso, al dar lugar a cristales más pequeños y delgados en forma de aguja, que tienen una significativa reducción en la ligazón intercrystalina (Singh y Middendorf, 2007).

Sin embargo, cuando el doble hidrato se añade a yesos comerciales, previamente aditivados con retardadores, provoca un efecto de compensación morfológica, dando lugar a aumentos en las propiedades mecánicas (Gmouh et al, 2003).

El sulfato de potasio (K_2SO_4) es el acelerante más eficaz. Hace más soluble a las fases anhidras, al estabilizar las láminas de agua que lo recubren durante el proceso. Pero también modifica la morfología y con ello se reducen las propiedades mecánicas del yeso fraguado.

El empleo combinado del sulfato potásico y de una solución de $KHSO_4$ y $Ca(OH)_2$ (cal hidratada) que genere núcleos de doble hidrato por la unión de los iones calcio y sulfato, da lugar al aumento de la velocidad de fraguado sin modificaciones morfológicas, y por tanto con el mantenimiento de las propiedades mecánicas.

- Efecto de las sustancias retardadoras del fraguado

En la literatura se han descrito como retardadores, las bases fuertes, y los ácidos orgánicos débiles (ácidos carboxílicos) y sus sales (Singh y Middendorf, 2007). Estas sustancias alteran las propiedades superficiales de los cristales, lo cual lleva a cambios en la tasa de nucleación y a cambios morfológicos producto de diferencias en el proceso de crecimiento cristalino. Cambian con ello las propiedades mecánicas del

yeso fraguado (reduciéndose), y el comportamiento de aglomeración o dispersión de los cristales en las pastas de yeso.

Fundamentalmente actúan durante el periodo de inducción retardándolo. Los ácidos carboxílicos son adsorbidos por los núcleos de doble hidrato ralentizando su desarrollo.

Las caras (120) y (-111) son las que adsorben los ácidos por cuestiones de equilibrio electrostático, produciendo con ello las modificaciones morfológicas posteriores.

El ácido cítrico es el retardador más eficaz, porque tiene tres grupos carboxílicos potencialmente ionizables, lo cual da lugar a la mayor densidad de carga aniónica, provocando el mayor desequilibrio en las cercanías de las caras (120) y (-111) del yeso en crecimiento (Singh y Middendorf, 2007).

Las sustancias ácidas, comúnmente empleadas como retardadores de fraguado como el ácido cítrico o el ácido málico modifican el hábito de los cristales de yeso dando lugar a grades cristales con forma de hojas semicónicas (*spearhead-shaped*) con gran profusión de maclas. (Badens, Veesler y Boistelle, 1999).

En la figura 4 se observan diferencias morfológicas muy significativas en cristales de yeso fraguados en un medio puro y en presencia de ácido málico.

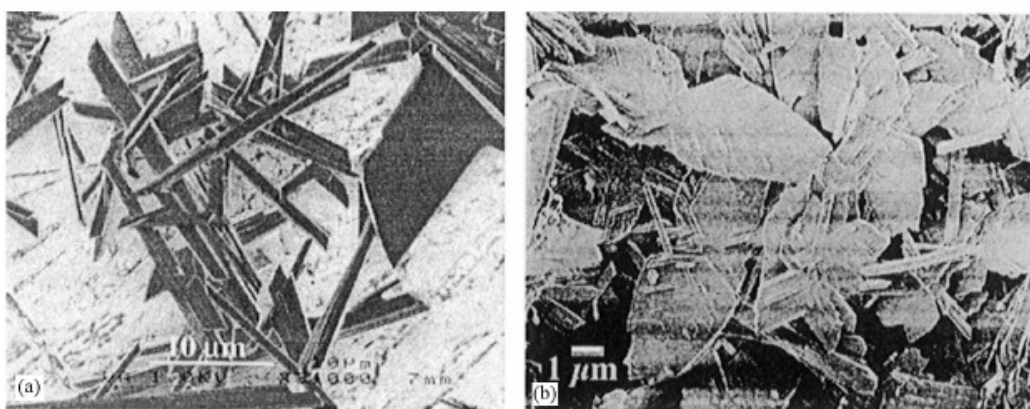


Figura 2-46. Micrografías de MEB de un yeso fraguado en un medio puro (a) y otro en un medio con ácido málico (b). Tomada de Badens, Veesler y Boistelle (1999).

Los aditivos poliméricos también actúan modificando la morfología de los cristales de yeso, actuando como inhibidores del crecimiento en alguna de las caras, habiéndose encontrado una relación entre el efecto inhibitor y el pH, siendo máximo cuando el pH de la sustancia polimérica y el pH del medio son iguales. (Öner, Dogan y Öner, 1998). Incluso la configuración en bloques o aleatoria de los copolímeros influye en el fraguado, según se muestra en la siguiente figura.

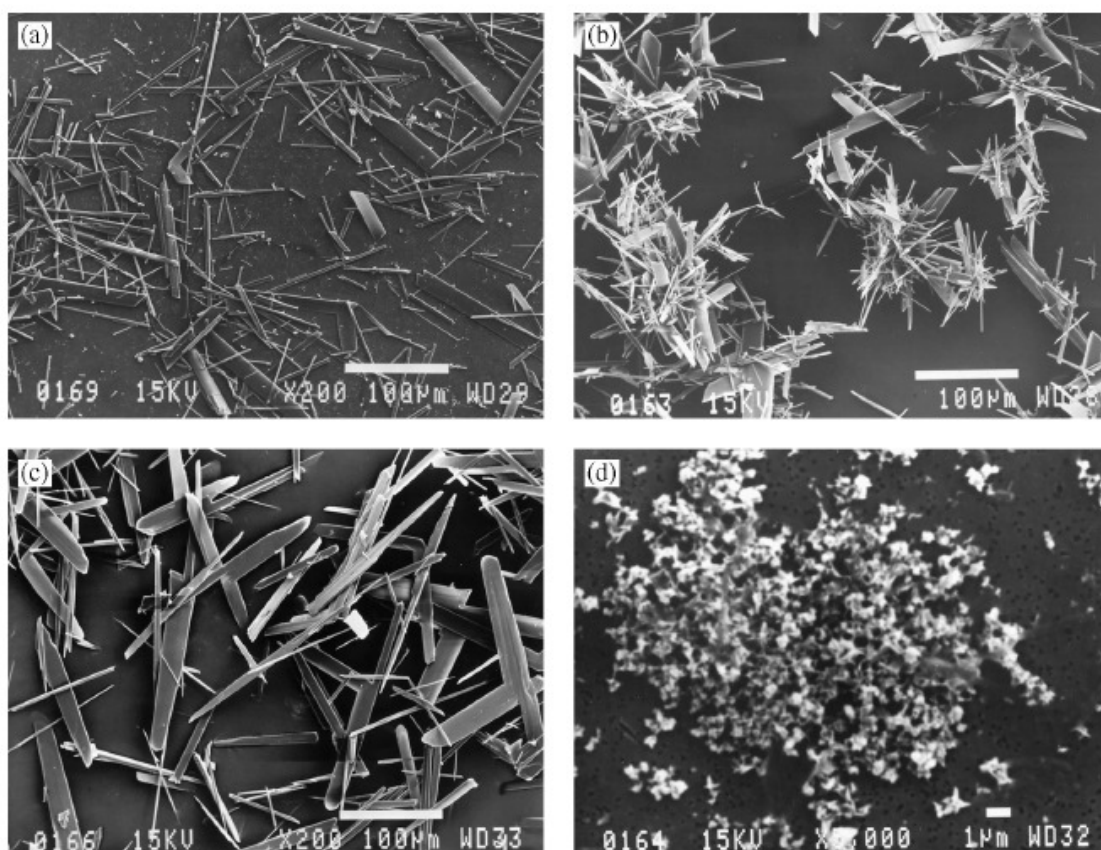


Figura 2-47. Micrografías de MEB, con distintas morfologías de yeso, crecido con distintos polímeros. Tomada de Öner, Dogan y Öner (1998). Donde a) es el resultado de la hidratación a las 5 horas de yeso en una solución sin polímeros; b) en una solución con un copolímero en bloque de butil metacrilato y ácido metacrílico; c) en una solución de la misma composición que la anterior, pero de un copolímero aleatorio; d) 8 horas en una solución de ácido poliacrílico polimérico (PPA).

- Efecto de los gérmenes y las impurezas

Los distintos autores han concluido que en el proceso de hidratación del yeso, el tipo de nucleación más importante es la nucleación heterogénea, que es la que se produce al formarse el núcleo sobre un sustrato, ya sea la fase en disolución, una impureza del medio, o una sustancia añadida con este fin, estas sustancias se denominan gérmenes⁵⁰, y sobre sus paredes o caras se desarrolla el nuevo cristal. Las relaciones geométricas entre germen y cristal en crecimiento y la tasa de sobresaturación en cada cara, marcan la morfología final, según ha demostrado Prywer (2005) mediante modelización matemática.

Las arcillas son las impurezas más comunes presentes en los yacimientos de yeso, y sobre todo en épocas históricas se han calcinado conjuntamente con el yeso, como sucede en los yesos tradicionales fabricados en España (Sanz y Villanueva, 2004). Estas arcillas térmicamente tratadas pueden generar productos hidráulicos que influyan el comportamiento de la pasta, del yeso fraguado y también en las condiciones de hidratación de las fases anhidras del yeso.

El silicato magnésico hidratado finamente molido, o habiendo sido tratado a 640°C da un producto amorfo que reacciona con el agua dando lugar a un ligante hidráulico (Midgley, 1978).

Liebig, y Althaus (1997) describen la hidráulidad de la caolinita y de la montmorillonita, a partir de tratamientos de 500-900°C y de 800°C respectivamente, se produce la activación de estas arcillas.

Por otra parte algunas montmorillonitas llegan a reaccionar incluso sin haber sido activadas, en ese caso captan mucha agua, modificando las condiciones del medio.

Asimismo, las arcillas cocidas en presencia de cal, la fijan en los componentes hidráulicos (González, 2000), produciendo mejoras en las propiedades mecánicas de los morteros.

En muchas ocasiones el carbonato cálcico acompaña geológicamente al yeso, en otras ocasiones, en el amasado de los yesos de construcción se utilizan mezclas de cal y yeso, especialmente en épocas históricas (empleándose tanto el óxido de calcio o cal viva, como el hidróxido de calcio o cal apagada o hidratada), y también en yesos

⁵⁰ El término inglés para los gérmenes de cristalización es *seed* (semilla) es muy clarificador respecto a su función.

cocidos por encima de los 800°C, el sulfato de calcio se empieza a descomponer produciendo óxido de calcio.

La presencia de óxido de calcio que se hidrata a hidróxido cálcico modifica el pH haciéndolo básico, lo cual influye en las condiciones del medio, aunque no se conoce con precisión su efecto en el fraguado ya que es un factor más en un sistema altamente complejo y multivariable, en el que la disolución de las fases anhidras, la nucleación y el crecimiento cristalino de distintas caras ocurren simultáneamente.

Por otra parte se ha descrito el efecto acelerante al aportar iones calcio al medio (Singh y Middendorf, 2007), como se ha comentado en la sección anterior.

Cuando la cal está en forma de óxido de calcio se hidrata durante el fraguado dando lugar a hidróxido cálcico, en una reacción exotérmica, con aumento de volumen. Esta hidratación puede producirse tiempo después con la humedad ambiental. En principio el óxido de calcio tiene una fuerte tendencia a captar agua actuando de modificador del fraguado de los yesos.

En forma de hidróxido de calcio, bien por haber sido añadido así a la mezcla, o bien por haberse hidratado durante el fraguado o posteriormente, la cal se carbonata captando el CO₂ presente en el aire. El proceso de carbonatación ha sido estudiado recientemente por varios autores, coincidiendo en que la superficie específica de los cristales de hidróxido cálcico influyen fuertemente en la cinética de carbonatación, debido a su facilidad para captar vapor de agua y condensarlo en la superficie de los cristales, disolviendo parcialmente el hidróxido dejando calcio libre y solubilizando el CO₂, facilitando el desarrollo por precipitación y crecimiento cristalino del carbonato cálcico. (Van Balen, 2005) (Cazalla et al 2000). Los granos de carbonato cálcico cristalizan en el sistema poroso reduciéndolo.

Asimismo la cal como base puede reaccionar con otros aditivos de tipo orgánico de carácter ácido (aceites y grasas, por ejemplo), dando lugar jabones cálcicos, de tipo sales orgánicas o ésteres (acetatos, oxalatos...), que cristalizan entre los poros del yeso como el carbonato cálcico.

La cal, tanto en forma de óxido como de hidróxido puede estar involucrada en reacciones de tipo puzolánico. En caso de existir impurezas arcillosas, a temperaturas superiores a 700°C se pueden transformar en componentes hidráulicos capaces de fijar la cal en caliente, y posteriormente hidratarse y endurecer. La cal también puede reaccionar con componentes puzolánicos añadidos como adiciones activas al yeso para mejorar sus propiedades.

La cal empleada en los revestimientos tradicionales seguía un proceso de apagado en balsas con exceso de agua, dando lugar a una pasta densa de hidróxido de calcio y agua, esta pasta se dejaba envejecer protegida del contacto del aire durante periodos de tiempo de al menos seis meses. Investigaciones recientes han demostrado que durante el proceso de envejecimiento o curado de la cal, los cristales de hidróxido cálcico sufren un proceso de recristalización con una fuerte modificación de la morfología cristalina, pasando de grandes cristales de prismas hexagonales alargados a cristales pequeños de forma plana con caras rugosas tapizadas de cristallitos de hidróxido cálcico con gran superficie específica, de modo que son capaces de retener láminas de agua intercristalina por medio de fuerzas electrostáticas, lo que dota a la pasta de una gran plasticidad y por otra parte ayuda a la disolución del calcio y del CO₂ en el momento de la carbonatación (Cazalla et al, 2000), (Elert et al 2002).

A nivel reológico, las pastas de yeso a las que se les añade cal hidratada, sobre todo si ésta ha sido apagada en balsas y envejecida según el sistema tradicional, tienen una gran plasticidad, lo cual permite reducir el agua de amasado para conseguir las mismas consistencias. Este hecho repercute significativamente en las condiciones del medio y por lo tanto el hábito acabará por modificarse, así como las propiedades mecánicas del yeso fraguado.

2.6 Investigación técnica aplicada a la mejora de los yesos.

Históricamente se han fabricado productos a base de yeso capaces de trabajar en exterior. Los productos tradicionales se podían dividir en productos de baja temperatura, que habían de ser mezclados con cal y con sustancias orgánicas para su empleo en exteriores y productos de alta temperatura, especialmente anhidritas en estado de descomposición parcial, de modo que quedara cal libre, estos son los llamados yesos hidráulicos. También las impurezas podían representar un papel importante, especialmente carbonatos y arcillas, que podían contribuir a la formación de fases hidráulicas y a la reducción de la porosidad del yeso.

Las anhidritas de alta temperatura en ocasiones precisan de activadores para su fraguado, con frecuencia las sales de metales alcalinos (alumbre, sulfato potásico...) han cumplido esta función pudiendo estar en la composición inicial del yeso o ser adicionadas artificialmente. La presencia de un ambiente alcalino o básico favorece la hidratación de la anhidrita.

Con la industrialización la tradición constructiva en yeso sufrió una transformación importante, y los productos con posibilidad de trabajo al exterior desaparecieron en la formulación tradicional, manteniéndose en Alemania los yesos hidráulicos para pavimentos, y en el ámbito anglosajón los productos de alta dureza superficial a base de yesos alúmbricos.

Pero la posibilidad del empleo del yeso en exteriores es una idea de gran atractivo por la economía, versatilidad y buen comportamiento de los materiales de yeso ante las demandas ambientales (control higrotérmico, reciclado, baja gasto energético de producción y transporte, menores tasas de emisiones de CO₂ a la atmósfera), y de seguridad (fuego). De modo que la industria de fabricación de materiales y los institutos de investigación y las universidades y ha mantenido la investigación y desarrollo de los yesos para exteriores aunque el sector de la construcción todavía no los han recuperado como materiales de empleo habitual.

Hay varias posibilidades fundamentales a la hora de desarrollar yesos con prestaciones para su empleo en exteriores⁵¹:

- Con productos de alta temperatura:

⁵¹ Estas vías no son cajones estancos sino que se intercomunican, pues el empleo de aditivos puede modificar el hábito de los cristales, o las mezclas con cal o otros materiales puede activar las anhidritas.

- A) A través de conseguir hidraulicidad, via cocción a alta temperatura.
- B) Con mezclas hidráulicas en muchos casos fomentando la activación de las anhidritas o empleando subproductos del yeso.
 - Con productos de baja temperatura:
- C) Mediante la hidrofugación mediante sustancias orgánicas que reaccionen con adiciones de cal, o bien que formen películas protectoras alrededor del yeso.
- D) Reduciendo la relación agua/yeso, empleando fases del yeso que precisen poca agua para su fraguado como el semihidrato alfa o la anhidrita II, o aditivando con sustancias superplastificantes.

2.6.1 Yesos hidráulicos-Anhidritas de pavimentos

En España, tradicionalmente se han usado las piedras más cocidas de yeso para obtener el denominado yeso hidráulico empleado en los pavimentos, tal como se pueden apreciar en la arquitectura popular, construyéndose encima de las soleras o sobre los forjados, encima de los cuales se apisonaba una capa de yeso que no debe estar en contacto con los muros para evitar las fisuras por la dilatación normal del material, y enlucido con una capa fina de yeso y aceite que le daba más brillo y consistencia. En otras ocasiones para obtener la tonalidad granate se mezclaba el yeso con la sangre de carnero o de cerdo (Naval, 1988).

También su uso se puede apreciar en la arquitectura religiosa, militar y palaciega, como en el antiguo pavimento de la Torre de Hércules en Segovia, mientras que el máximo refinamiento por la policromía y fino trazado de las decoraciones se encuentra en el piso del salón del comedor del Palacio de Aranjuez.

Tanto en Alemania como en las repúblicas de la Unión Soviética de la postguerra, continuó usándose el yeso para pavimentos, pero a diferencia del yeso para revocar, el yeso o la anhidrita para solar debía estar perfectamente cocido quedando sin agua de hidratación, para que después del endurecimiento fuera resistente a la humedad, y a los cambios climatológicos, adecuándose a las deformaciones. Estos productos se denominaron *Estichgips* y incluían aquellos yesos fabricados por calcinación de piedras de relativamente alta pureza por encima de 400 °F, o superiores. (Edwin y Eckel, 1922). Lo que supone que por encima de 204 °C (400 °F), están en el campo de estabilidad de las anhidritas solubles (hexagonales) e insolubles (ortorrómbicas).

Las investigaciones sobre la resistencia a la flexión y a la compresión, al fuego (particularmente en los bombardeos), y mediciones acústicas en techos con pisos de yeso, hechas por el Instituto de *Estudios del Material de Construcción y Ensayos de Material* de la Escuela Técnica de Braunschweig, fueron difundidos por K. Volkart, secretario técnico de la *Asociación Alemana de Fabricantes del Yeso y Derivados*. (Volkart, 1955)

La resistencia a compresión alcanzaba valores de 250 a 300 kg/cm² y para la resistencia a flexión, de 60 a 90 kg/cm². Se especificaba que el yeso para pavimentos debe mezclarse con la menor cantidad de agua, aproximadamente 250 a 300 partes de peso de yeso para 100 partes de peso de agua (relación A/Y~0'37), y para quedar visto puede ser impregnando con aceite de linaza y luego encerado; también se podía pintar con colores al aceite. El tiempo de secado solía ser de 3 o 4 semanas.

Los primeros productos de anhidrita aparecen bajo el nombre de algunas patentes, los pisos de *Leukolith*, para la ejecución de pavimentos y bases sin juntas en cualquier espesor deseado, cuyas condiciones de calidad estaban fijadas en la norma DIN 4208. Los pisos de *estracit*, usados como base, es decir para asentar el linóleo u otros pavimentos similares. Los yesos empobrecidos con arena de una o dos capas (se usa para la primera en los pisos de dos capas), y que secan más rápidamente, pudiendo caminar sobre ellos a las 24 horas y colocando cargas a las 72 horas, además de tener la ventaja que no disminuye su resistencia la presencia del árido. Así mismo, la *poranita* de anhidrita porosa, cuyas investigaciones se iniciaron en 1948. (Queirolo, 1958-1976).

En Alemania las investigaciones sobre anhidritas de pavimentos han continuado hasta la actualidad, liderando la investigación casas comerciales como Knauf. Entre estas investigaciones se puede mencionar la realizada por el Profesor Edouard Eipeltauer, sobre *Moldeado con materiales a base de anhidrita*, en el congreso de la Eurogypsum celebrada en Viena en 1965, que demuestra dos métodos químicos posibles para obtener una masa de alta plasticidad. El primer método consiste en el empleo de un conglomerante con la anhidrita, activada por el sulfato y mezclada con yeso. El segundo método consiste en el uso de un conglomerante a base de anhidrita, activada en medio alcalino, y mezclada con yeso retardado. Desde el punto de vista de la resistencia, la activación por sulfato es mucho más eficaz que a base de cal. (Eipeltauer, 1965)

En 1982, la casa comercial *Nito* en Japón patenta un pavimento a base de anhidrita II, activada mediante sulfato potásico y cemento portland.

La anhidrita se usa sola o con aditivos, cuando contiene un acelerador es mezclada con arena en la proporción de 2:5 y después con agua hasta que obtenga una consistencia espesa. Al no contraerse en grandes superficies, puede usarse sin necesidad de tener juntas para evitar las fisuraciones. (Wirshing, 1996).

Bayer patenta en 1989 a nivel europeo una mezcla de anhidritas sintéticas con granulometrías diferentes, sales activadoras y fluidificantes⁵².

En 1992 se patenta en Francia una mezcla de anhidritas con resinas de fenol-formaldehído para la protección ante la acción del agua, en Suiza un mortero hidráulico a base de yeso, cemento portland y puzolanas naturales zeolíticas. En 1994 en Japón de nuevo la casa *Nito* patenta un cemento para morteros resistentes al agua a base de anhidrita II y aluminato de calcio amorfo. En Alemania la empresa *Wethmar* desarrolla un cemento hidráulico a base de cenizas volantes, cal y anhidrita.

En general las mezclas empleadas son de dos tipos: de anhidrita II, natural o sintética, o bien de anhidrita III estabilizada. También puede darse una mezcla de diferentes fases. Estas mezclas que contienen al menos un 85% de sulfato cálcico pueden llevar aditivos como activadores, retardadores o fluidificantes. (Ruf, 1996)

En 1997 Heilderberg Zement presenta morteros autonivelantes a base de anhidrita en vehículos mezcladores para evitar la retracción durante el fraguado. El mismo año *National Gypsum* patenta en Estados Unidos, Canadá, y Australia un cemento a base de yeso y cemento portland resistente al agua⁵³.

Los pavimentos autonivelantes de sulfato cálcico presentan ventajas sobre los sistemas tradicionales porque la mezcla se distribuye y se compacta por sí sola sobre el forjado se nivela espontáneamente, además de fraguar, endurecer y secar en poco tiempo, todo lo cual incide en un mayor rendimiento en la unidad de obra.

Una mezcla básica incluye un 30% de conglomerante de anhidrita o semihidrato α en polvo fino, un 65% de árido silíceo de cuarzo, caliza machacada o anhidrita natural, con granulometría desde 0-2mm hasta 0-8mm, y hasta un 5% de aditivos tales como

⁵² BAYER *Sefl levelling mortar mixture*. EP036791 (B1).1989-03-15

⁵³ NAT GYPSUM CO *Cementions gypsum-containing compositions and materials made therefrom*. US5685903.1997-11-11

activadores, retardadores, fluidificantes, estabilizadores, antiespumantes, etc. (Ruf, 1996).

Entre recientes investigaciones llevadas a cabo en Alemania sobre anhidritas de pavimentos se pueden mencionar a dos estudios paralelos publicados por ZKG en 1996, sobre la retracción de los materiales minerales de construcción teniendo en cuenta los pavimentos a base de sulfato de calcio, del *Institut für Bauforschung der RWTH Aachen*, (Muller, 1996) y la desarrollada por la *Technische Universität Bergakademie Freiberg*, sobre la relación entre el grado de hidratación, resistencia a la flexotracción y textura de la anhidrita en el momento de fraguado, considerando la influencia de los activadores. (Israel, 1996).

En Alemania se ha patentado a título individual recientemente un mortero de pavimentos de alta dureza, resistente al agua a base de anhidrita, puzolanas naturales y retenedores de agua.

2.6.2 Activación de anhidritas naturales

Otra línea de investigación y desarrollo industrial ha consistido en forzar la hidratación de la anhidrita natural. En el campo de la ingeniería del terreno son bien conocidas las transformaciones yeso-anhidrita debido a la multitud de problemas geotécnicos que conllevan. También se han estudiado en geología los fenómenos de Karst en yesos y anhidritas. Las disoluciones, totales o parciales de anhidritas naturales, así como las transformaciones anhidrita-yeso son fenómenos observados, relativamente frecuentes y conocidos (Gysel, 2002). Los principales problemas geotécnicos son la disolución, con la posibilidad de subsidencia, y la expansión del terreno con la hidratación de la anhidrita, que puede suponer hasta un 61% de aumento de volumen. (Yilmaz, 2001).

Estas hidrataciones, son especialmente frecuentes durante la ejecución de túneles en terrenos de anhidrita, donde la excavación cambia el régimen de presiones a los que está sometida la anhidrita y además queda expuesta al contacto con el agua.

Industrialmente se conocen productos de anhidrita natural desde principios del siglo XX en Europa y en Norteamérica. Basandose en la investigación cristalográfica se puede decir que la anhidrita natural y la anhidrita de pavimentos son ambas la fase anhidrita II, con simetría ortorómbica (Queirolo, 1958-1976).

Siguiendo la misma línea de activación superficial en ambas anhidritas, en los últimos años se han desarrollado algunas patentes de morteros de pavimentos. La empresa alemana *Knauf* en 1982 patentó un pavimento autonivelante a base de anhidrita

natural, cemento portland, semihidrato, sales activadoras y fluidificantes⁵⁴, y en 1992 una pasta de anhidrita natural y semihidrato.

En España en el Laboratorio de Materiales de la ETSA-UPM, se activó anhidrita natural, formulando un mortero autonivelante para pavimentos con anhidrita natural, cemento portland y superplastificantes, generando una patente⁵⁵.

Recientemente se ha descrito un método mecánico para activar la anhidrita natural mediante la molienda muy fina en un rotor con polvo y gas, dejando el material en partículas de 0,08nm (Moreva, 2003).

2.6.3 Pastas y morteros resistentes al agua a partir de subproductos industriales de yeso

La necesidad de obtener materiales de construcción sustitutivos del cemento Portland es una prioridad en determinados países, que desean promover materiales de bajo coste energético, ya sea por cuestiones ambientales o económicas.

En India, el *Instituto de Tecnología de Roorkee*, se viene investigando en yesos con capacidad de trabajo al exterior durante los últimos años, siempre en relación con anhidritas obtenidas como subproductos de otros procesos químicos industriales: Fosfoanhidrita, anhidrita FGD (flue gas desulphuration), fluoranhidrita...

El fosfoyeso es un subproducto de la fabricación de ácido fosfórico para fertilizantes. Tiene relativamente restringido su uso como material de construcción por los efectos negativos de las impurezas que contiene, fundamentalmente fosfatos, fluoruros y álcalis. Se han investigado varios métodos químicos para purificar el fosfoyeso, pero la relación de costo/beneficio no resulta favorable.

Sin embargo las impurezas dejan de actuar negativamente en mezclas de semihidrato beta a partir de fosfoyeso y cenizas volantes con portland al 50% (Singh y Garg, 1996) o llegando al 70-80% de semihidrato con adiciones de cemento portland, escorias de alto horno y cenizas volantes (Singh y Garg, 1996). Con estas mezclas se pueden fabricar pastas de gran dureza y resistencia al agua. En el interior de la matriz de yeso

⁵⁴ KNAUF *Flowing plaster* EP0503451. 1992-09-16.

⁵⁵ UPM *Morteros de anhidrita natural para pavimentos*. P9901423. 2001-11-01.

se forma etringita y gel CSH, dando lugar a productos de baja porosidad y escasa absorción de agua.

Este mismo grupo de autores han conseguido dejar inertes las impurezas del fosfoyeso calentandolo a temperaturas de formación de anhidrita, logrando cementos de anhidrita estable y con altas resistencias mecánicas a los 1000 °C, ayudando al fraguado de la anhidrita con activadores de sulfato de sodio y sulfato de hierro. (Singh y Garg 2000).

En China también han desarrollado y patentado algunos productos a base de yeso resistentes al exterior, pero a partir de fluoryeso, que es un subproducto de la fabricación del ácido hidrofúorico, la fase principal de estos yesos es la anhidrita. La mezcla estudiada fue anhidrita, estimulada con cemento portland y mezclada con cenizas volantes (Yan, You, 1998). El cemento portland aporta un carácter alcalino al medio que fomenta la transformación anhidrita-yeso y la reacción puzolánica de las cenizas volantes. La presencia de anhidrita remanente es señalada como beneficiosa para las propiedades del producto.

En otro trabajo estos autores desarrollan una pasta a partir de fluoranhidrita activada con alumbre (Yan et al, 1999). En estos trabajos los autores también refieren la mezcla a nivel microcristalino de las fases del gel CSH con los cristales de yeso. La adición alúbrica favorece la formación de etringita y la transformación anhidrita-yeso en edades tempranas, debido a la presencia de iones aluminio y potasio en solución. El producto tiene una expansividad relacionada con la cantidad de alumbre en la mezcla.

Una mezcla con estabilidad de volumen y buen comportamiento mecánico y de resistencia al agua ha sido desarrollada con unos porcentajes de un máximo del 40% de anhidrita derivada del fluoryeso, 15-20% de cemento portland y el resto de cenizas volantes de baja hidráulica. Con este conglomerante se pueden producir bloques prefabricados para su empleo en muros.

Investigadores italianos han estudiado unos bloques prefabricados a base de cenizas volantes y desulfuroyeso (FGD, flue gas desulphurized), con cal y un 10% de agua. El proceso de fabricación es por presión de 20 a 40 MPa y curado en caliente de 35-80°C. Desarrollando distintas formas constructivas: bloques, ladrillos y losas. El proceso está basado en la reacción de la sílice amorfa y la alumina de las cenizas volantes con la cal y el yeso respectivamente, de modo que se produzca silicato cálcico y etringita. La etringita mejor formada y que contribuye de un modo más eficaz se produce con el curado a temperaturas entre 60 y 80 °C. (Coppola et al, 1996).

Por otra parte en India se ha desarrollado una tecnología basada en bloques huecos, de fosfoyeso, cenizas volantes y cal, como sustitutos de los tradicionales bloques de mortero de cemento portland o los ladrillos cerámicos, para edificación de bajo costo, obteniéndose los mejores resultados con el curado en caliente, probando su resistencia mecánica y su buen comportamiento ante condiciones exteriores. (Kumar, 2002).

En Europa también se ha trabajado en la mejora de yesos a partir de subproductos, sobre todo en Alemania a base de desulfosyesos⁵⁶.

2.6.4 Mezcla de yesos y adiciones inorgánicas activas

Una línea de trabajo importante para aumentar la durabilidad de los morteros de yeso para su empleo en exteriores es la adición de componentes activos (fundamentalmente hidráulicos) en toda la gama de los cementos: portland puro, cenizas volantes, escorias de alto horno, humo de sílice y puzolanas naturales, así como mezclas ternarias, en algunas ocasiones con aditivos fluidificantes para conseguir reducir la relación agua/conglomerante manteniendo la trabajabilidad y mejorando las prestaciones mecánicas e hídricas, gracias al control de la porosidad.

Así, cementos Heidelberger desarrolló a finales de los 80 un conglomerante resistente a la humedad a base de anhidrita, cal viva, cal apagada y filler⁵⁷.

Bentur, Kovler y Goldman estudiaron en el *Instituto de Tecnología de Haifa* (Israel) distintas posibilidades de mezclar yeso y cemento, concluyendo que las mezclas de 75% de semihidrato beta, y 25% de humo de sílice con portland en relación de 0,25 a 0,66 (HS/P) presentaban el mayor incremento de resistencias con la mayor disminución de la porosidad, especialmente bajo tratamiento de curado prolongado en agua, las resistencias mecánicas se incrementaban en un 200% frente al yeso puro. Estos autores sostienen que las mezclas descritas consiguen reducir la formación de etringita secundaria y que la formación de gel CSH se produce en interfase con los cristales de yeso.

⁵⁶ WETHMAR H *Water-resistant gypsum (cement) - made from flue gas desulphurisation gypsum and foundry by-products*. DE3831671-A .1990-092170

⁵⁷ HEIDELBERGER ZEMENT AG *Waterproof building material and binder prodn. - from anhydrite and filler with added quicklime or slaked lime, reducing energy consumption*. DE3743467-A1. 1989 20766.

En dos artículos (Kovler, 1998 a y Kovler, 1998 b), se describen las propiedades reológicas y mecánicas de las mezclas de 75% Semihidrato beta, 20% Portland y 5% de humo de sílice, estudiando a su vez el papel de la presencia de un superplastificante en distintas proporciones. Este autor concluye que esta es una mezcla adecuada para ambientes húmedos.

Han continuado las experiencias con mezclas complejas de yeso, humo de sílice, portland estableciéndose un modelo de formación de gel CSH en películas finas que rodean e insolubilizan a los cristales de yeso, por otra parte el humo de sílice consume la cal libre previniendo la formación de sales perjudiciales como Thaumasita. (Kolver, 2001).

El estudio del empleo de superplastificantes en este tipo de mezclas, también ha sido objeto de estudio para otros autores. En mezclas de yeso, portland y puzolanas naturales 40/40/20, un 1% de superplastificante basados en naftalenos, sobre las puzolanas, permite reducir la porosidad de un modo muy significativo sin perder trabajabilidad y con gran durabilidad ante ciclos de hielo/deshielo y humedad/sequedad, tras curado en agua durante 95 días. (Colak, 2001).

2.6.5 Mejora con aditivos hidrofugantes y/o reductores de agua

Como el principal problema para el empleo del yeso en exterior es su comportamiento ante el agua, a lo largo de la historia se han desarrollado diferentes métodos de protegerlo ante la intemperie⁵⁸. En muchos casos se ha impregnado la superficie del yeso con aceites y otras sustancias hidrófobas. También se han dado mezclas en seco o en húmedo con aditivos orgánicos que reaccionaran durante el fraguado, éste es el caso de los trabadillos tradicionales y muchas recetas de estuco (Dorrego, Luxan y Sotolongo, 1996).

Con el desarrollo de la química orgánica y la incorporación de los plásticos a la construcción se han estudiado distintas posibilidades para hidrofugar yesos. Siguiendo la tradición de las dos vías fundamentales para la hidrofugación: en superficie o en masa. La clave está en encontrar un equilibrio entre la barrera al agua líquida y la permeabilidad del vapor de agua. El empleo de polietileno clorosulfonado aplicado en

⁵⁸ La reducción de la porosidad hace al yeso menos atacable por el agua y más resistente, pero menos aislante y con menor capacidad de regulación higroscópica por almacenamiento de vapor de agua.

capas sucesivas ha sido descrito como una gran mejora ante el agua en yesos (Colak, 2001).

Más común actualmente resulta la incorporación a los productos de yesos de adiciones mejoradoras de la resistencia ante el agua ("waterproofing admixtures"), que pueden ser aplicadas en polvo, solución o suspensión, siendo los más empleados los esteres o estearatos metálicos, siliconatos, acrilatos y metacrilatos. Su papel es ser mezclados con el yeso fresco y dotar de propiedades hidrofobas o hidrorrepelentes al yeso endurecido.

Desde los años 60 se vienen estudiando métodos a base del empleo de siliconatos alquílicos solubles en agua que reducen la absorción de agua por parte del yeso, dosificándose desde un 0,1 a un 2% sobre el peso del semihidrato.

Se han patentado⁵⁹ varios productos a base de semihidrato alfa con polímeros acrílicos, concretamente con resinas alquídicas de silicona y con suspensiones acuosas de silicatos fluorados, además de otros aditivos como tensioactivos, antiespumantes, espesantes y controladores del fraguado y la dilatación.

Con yeso alfa también se han desarrollado materiales compuestos con forma de paneles con mallazo de fibra de vidrio y una matriz de yeso y resinas sintéticas de aminoplastos o fenoplastos. En Reino Unido estos paneles fueron patentados⁶⁰ por Owens Corparing Fiberglass en 1954 y han sido licenciados en las últimas décadas para Holanda donde se ha ensayado su durabilidad con ensayos de envejecimiento acelerado y en exposición natural, durante 6 meses, al clima del Noreste de Europa, dando resultados satisfactorios. Estos paneles han sido empleados en construcciones en contacto con el ambiente exterior en Reino Unido, Oriente Medio y los Países Bajos (Bijen, 1992).

⁵⁹ LAFARGE *Surfactand composition for gypsum plaster board*. EP1328485. 2002-03-28.

⁶⁰ OWENS CORNING FIBERGLASS CORP. *Improvements in or relating to panels and articles which include inorganic filamentsand cementitious compositions*. GB717109. 1954-10-20.

Otros *composites* con matriz de yeso y aditivos hidrofugantes han sido patentados: con fibras de madera y emulsiones de cera⁶¹ y con fibras de celulosa y diisocianato difelmetano polimérico.

Se ha descrito un método combinado a partir de la adición de 0,2-2% de esterato de aluminio y aplicación de presión sobre hemihidrato (Deluil, 1979). Cambios en la microestructura de los yesos fraguados, especialmente en la morfología, debido a una presión (prestressing) durante la hidratación, han sido descritos en otros trabajos como mejoradores de la resistencia (Gmouh et al, 2003).

Se han ensayado las mezclas con latex acrílico en el agua de amasado así como la impregnación por inmersión en resinas epoxídicas de distintas viscosidades. Encontrándose que el látex mejora la resistencia a la rotura en flexión entre un 5 y un 10% de adición debido a la posibilidad de reducir el agua de amasado. Respecto a las resinas epoxy no penetran bien, y su efecto de protección puede perderse con el tiempo (Colak, 2001).

Los aditivos orgánicos superplastificantes, permitiendo reducir la relación agua/yeso, manteniendo la trabajabilidad. El empleo de reductores de agua del tipo BPN (ácidos sulfónicos de beta-naftaleno) y PC (policarboxilatos) ha sido evaluado recientemente como aditivos a semihidrato beta, (Peng, et al 2005), presentando algunos problemas de migración a la superficie y de pérdida del efecto dispersor de las partículas con el progreso del fraguado del yeso. Mejores resultados se obtuvieron con el empleo de condensados sulfonados de melamina formaldehído (MSFC) sobre anhidrita soluble, de fraguado más lento que el semihidrato (Sebok, Vondruska y Kulisek, 2001)

El fosfoyeso se ensayó en morteros con arcilla expandida (perlita) con adiciones de lignina de hidrólisis en resinas de urea-formaldehído. (Zhavrid et al, 1979). Y la mezcla de anhidrita procedente de fosfoyeso con lignosulfonato de calcio y alumina calcinada ha sido patentada en China.⁶²

También en China se ha patentado un clinker especial de sulfoaluminato de calcio fabricado mediante la cocción de piedras de yeso o anhidrita, calizas, zeolitas y nitrato de sodio, que se mezcla con semihidrato beta y se hidrofuga con productos orgánicos.

⁶¹ USG CO. *Gypsum Word fiber product having improved water resistance*. US6010596. 2000-01-04.

⁶² XIANGXIANG ALUMINIUM PLANT. *High-strenght damm-proof building material and its production method*. CN1292361. 2001-04-25.

Un grupo especial de productos son los compuestos por mezclas de yeso, cal y adiciones orgánicas, siguiendo la tradición artesanal. El principio básico es la formación de sales orgánicas de metales alcalinos por la reacción ácidos y bases que protegen al yeso, dotando al conjunto de características hidrófobas. A este grupo corresponden los desarrollos patentados en Estados Unidos⁶³ a base de organosiloxanos con átomos de hidrógeno unidos al silicio (H-Siloxanos) y también las mezclas yeso, cal, escorias de alto horno y líquidos de polimetilsiloxanos⁶⁴

Bayer patentó en 1994 un proceso para la fabricación de cuerpos moldeados de yeso porosos e hidrófugos, en el que se adicionan polisiloxanos de alquilhidrógeno en el agua de amasado⁶⁵

Wacker Chemie, ha patentado en Europa y España en 1999 las mezclas de yeso, óxidos o hidróxidos de metales alcalinos o alcalino terreos (fundamentalmente cal viva y cal apagada) y organosiloxanos con grupos hidroxilo⁶⁶.

Comercialmente existe un producto denominado *Morycal* de la empresa *Yegarsa* que pertenece al grupo de mezclas de yeso y cal hidrofugada. Se trata de un mortero preparado con arena y que ha sido sometido a pruebas de envejecimiento acelerado y ya ha sido empleado en obras de construcción al exterior.

El yeso alfa en polvo, para la fabricación de morteros, constituye un material que podría emplearse en exteriores, ya que la morfología de sus cristales le permite trabajar con relaciones agua/yeso relativamente bajas, manteniendo la plasticidad, obteniéndose materiales fraguados de alta dureza superficial, acabado satinado y baja porosidad (Villanueva, Sanz, y García, 2000).

En los años 70 del pasado siglo, se realizaron algunos estudios sobre la hidrofugación del yeso mediante la inmersión en mezclas inorgánicas, especialmente de carbonato

⁶³ WAKER CHEMIE *Water repellent masonry articles*. US3455710. 1969-07-15.

⁶⁴ MITSUBISHI *Method for sheet forming a gypsum hardened body*. US4411702. 1983-10-25.

⁶⁵ BAYER *Process for producing water-repellent porous plaster moulded bodies*. EP0601007. 1994-06-15.

⁶⁶ WAKER CHEMIE *Process for water-repellent impregnation of gypsum*. ES2126966T. 1999-04-01.

de sodio y de sulfato de bario que dan resultados muy satisfactorios con semihidratos alfa (Matsuokua y Mastsushita 1976)

Alemania es un país con amplia tradición en el empleo del yeso, tanto en interiores como en exteriores, pese a la dureza de su clima. Revocos exteriores de yeso se han encontrado en buen estado en varias localizaciones en las regiones yesíferas de Alemania, datándose su empleo desde el año 850 hasta 1950. (Fisher y Vtorov, 2002).

Debido a la demanda de un material para las obras de restauración del patrimonio arquitectónico alemán, se han realizado varios estudios sobre los morteros tradicionales empleados en exteriores. En 1999 investigadores de la Universidad de Clausthal analizaron muestras históricas y se compararon con yesos industriales de semihidratos alfa y beta, encontrándose similitudes en la dureza superficial entre los yesos alfa y los yesos históricos, sin embargo la microestructura mostraba diferencias observables con estudios de microscopía óptica. (Vogel et al 1999).

La industria alemana del yeso, a través de la asociación federal de fabricantes, ha encargado el estudio de los yesos históricos a profesores de la Bauhaus de Weimar, que han publicado ya los resultados iniciales (Fisher y Vtorov, 2002), el estudio sostiene la posibilidad de comprender las razones de la durabilidad a través de la microestructura y el fraguado, con la intención de poder desarrollar un material de amplio empleo en las obras de restauración. Pese a la dispersión de datos debida a la gran variabilidad de los yesos tradicionales y a las diferencias de edades y estados de conservación todo parece indicar que se trata en general de yesos de alta temperatura, del tipo anhidrita II. (Lucas, 2003).

Como se ha visto, la línea de investigación en protección o mejora del yeso a partir de productos orgánicos es muy extensa, y se ha desarrollado tanto en Europa, como en Estados Unidos y Asia⁶⁷.

⁶⁷ En la bibliografía se pueden encontrar todas las patentes revisadas, ordenadas por fabricantes y fechas. En este capítulo se han seleccionado algunos ejemplos, existiendo más patentes sobre todo de aditivos orgánicos.

2.7 Investigación en obra. Casos prácticos de recuperación de yeso al exterior.

Como ya se ha comentado con anterioridad, el empleo del yeso al exterior cesó con el fin de la fabricación tradicional. Dependiendo de las zonas y de los países, esta situación tiene lugar en diferentes años, pero el caso general en los países desarrollados occidentales se puede situar hacia mediados del siglo XX.

Con el paso del tiempo, los edificios con fachadas de yeso han ido deteriorándose, y se han producido distintas actuaciones para su conservación. Se trata sobre todo, aparte de los casos de restauración ornamental, de edificios del caserío del siglo XIX y principios del XX.

De un modo muy sucinto y a grandes rasgos se recogen aquí los casos más significativos españoles e internacionales.

2.7.1 Experiencias en Madrid

En Madrid, a partir del desarrollo de edificios de viviendas de varias plantas (tras la abolición de la *Regalía de Aposento*) aparece en Madrid un sistema constructivo compuesto de entramados estructurales de madera y revestimiento exterior de yeso en las fachadas de patios interiores (patios de luces o de parcela). La tradición mudejarista de la arquitectura madrileña y la economía, abundancia y cercanía del yeso contribuyeron a la extensión de este sistema.

La técnica consiste en la aplicación de guarnecidos de varios centímetros que de algún modo protegen los palos de madera de la lluvia. En climas como el de Madrid, en los que no se dan periodos prolongados de lluvia, el revestimiento se seca en poco tiempo. El sistema se ayuda de superficies lisas y repretadas.

El material era un yeso de fabricación tradicional, multifásico y con impurezas probablemente activas, con una granulometría gruesa y de fraguado lento. Se trataba de un yeso de carácter plástico que se adaptaba a los movimientos higrotérmicos de los palos de madera. La adherencia yeso-madera se conseguía mediante tomizas de esparto liadas alrededor de las carreras y los pies derechos.

La solución resultaba bastante eficaz pues proporcionaba una superficie lisa, blanca y reflectante sin necesidad de encalados o pinturas, ayudando a la iluminación de las

habitaciones interiores. Se trataba de un revestimiento que precisaba un cierto mantenimiento, siendo comunes los parcheados y las capas de sacrificio.

En el ámbito de las obras de rehabilitación de estos patios se pueden encontrar distintas técnicas de intervención. Algunos arquitectos han optado por la sustitución completa del revestimiento de yeso, colocando en su lugar un mortero de cemento tipo portland. Esta actuación presenta serios inconvenientes: no se logra la planeidad adecuada con los espesores habituales de estos morteros monocapa; su excesiva rigidez les impide deformarse a la vez que la madera de los elementos estructurales provocando su agrietamiento; el contacto con el yeso de los morteros de junta de las fábricas puede generar sales disruptivas; y por último la permeabilidad es muy baja, lo que favorece la aparición de humedades de condensación.

Otra técnica para la restauración de fachadas de edificios de estructura de madera y fábrica de tapial de yeso, consiste en abordar los problemas técnicos del revestimiento empleando el yeso ayudado con productos actuales de protección: mejorando la adherencia entre el soporte y el revestimiento con mallazos de fibra de vidrio o de poliéster; ejecutando juntas de dilatación, siguiendo los pies derechos y las carreras, para evitar la acumulación de deformaciones y así impedir la fisuración y proteger la superficie expuesta del yeso a la intemperie mediante la aplicación de líquidos hidrofugantes⁶⁸ (siloxanos).

Recurriendo a sistemas más tradicionales⁶⁹ se han ensayado distintas mezclas de yeso y cal, o de yeso, cal y arena, siguiendo las dosificaciones más habituales y que mejor estado de conservación han demostrado a lo largo de los años (Barahona, 1990)

Se han constatado ejemplos de buen comportamiento en mezclas de cal en pasta, arena y yeso de proyección aplicado manualmente. El yeso de proyectar está aditivado con objeto de retardar su fraguado y mejorar su adherencia a las superficies sobre las que se aplica. Esto le confiere unas propiedades parcialmente similares a los yesos tradicionales. La mezcla con un mortero cal en pasta y arena seleccionada le otorga al revestimiento la plasticidad necesaria para acompañar las deformaciones del entramado de madera. Los aditivos retardadores permiten el repriete de la superficie,

⁶⁸ Empleada por Juan Monjo en un edificio en la C/ Mayor, 70 de Madrid.

⁶⁹ Se pueden considerar relevantes las actuaciones de los arquitectos Camacho en Chinchón, con resinas acrílicas en masa y superfluidificantes y Villanueva, también en Chinchón que ha experimentado con mezclas de yeso y cal (1:3).

obteniendo acabados lisos y satinados. La carbonatación posterior de la cal hace que disminuya la porosidad accesible al agua.

Sobre esta solución se han realizado pruebas de campo y de laboratorio con resultados prometedores (Bustamante, González, Lasheras y Sanz, 2005).

Para la restauración del patio del Museo Romántico de Madrid se ha formulado un mortero especial a base de yeso alfa, que se ha aplicado con éxito hasta el momento, en las fachadas exteriores del patio⁷⁰. Esta solución resulta interesante dadas las altas prestaciones de los yesos alfa, en cuanto a dureza superficial, baja porosidad y relativamente buen comportamiento frente al agua. Pero económicamente resulta inviable fuera de las intervenciones en patrimonio monumental.

2.7.2 La experiencia en el casco histórico de Cuenca.

La ciudad de Cuenca, en su centro histórico tiene un caserío con fachadas de yeso al exterior. La normativa municipal así lo reconoce y obliga a que en las actuaciones de restauración o rehabilitación se emplee el yeso como material de acabado.

En los años 80⁷¹ tuvieron lugar algunas restauraciones en las que se empleó yeso industrial, aplicado en dos o tres capas, con la última tintada en el agua de amasado, para dar color. Esta técnica se ha seguido empleando en los años 90 y en los primeros del siglo XXI.

⁷⁰ Formulado por la casa comercial de yesos alfa *Hebor* y solicitado por el arquitecto Ignacio Gárate.

⁷¹ Dentro del programa Cuenca a plena luz.



Figura 2-48. Fachada de yeso al exterior restaurada en los años 80 del siglo XX. C/Pilares 21-23, Cuenca.



Figura 2-49. Detalle de capas en la fachada de la figura 2-48.

2.7.3 Restauraciones en Teruel. El caso de Albarracín.

En la comarca natural que circunda a la Rama Castellana del Sistema Ibérico, que comprende desde Medinaceli en Soria hasta los Montes Universales en Teruel,

pasando por el Señorío de Molina, se ha desarrollado una arquitectura de revestimientos de yeso, dada la presencia geológica de este material.

La ciudad de Albarracín ha conservado plenamente la tradición del yeso al exterior mostrándolo en los revestimientos de todos sus edificios (Sanz y Villanueva, 2004).

Durante los siglos XVI y XVII tuvo lugar una intensa actividad constructora en la que se amplían ciudades como Medinaceli, Sigüenza, Molina de Aragón y la propia Albarracín.

En esta época la gran mayoría de las edificaciones utilizan como materiales de construcción fundamentalmente la piedra y el yeso. Éste se coloca de formas muy variadas, llamando atención el revoco de yeso.

En los siglos XVIII y XIX se observa la entrada de otros materiales debido al fuerte intercambio cultural de la comarca con otras partes de España, en el sur y el centro de la península: Toledo, Ciudad Real y Jaén. Intercambio que se manifiesta a través de la ganadería trashumante y el transporte maderero por los cauces fluviales (fundamentalmente el río Tajo).

Así comienza a utilizarse la cal con colores de influencia andaluza, que reviste las fachadas, siendo el azul el más apreciado por su significación económica (Sanz, 1998) Revocos y pinturas de cal se colocan sobre fábricas de mampostería tomadas y regularizadas con yeso. La construcción tradicional se realiza con entramados de madera cerrados con paños de plementería de yeso revestida de yeso rojo.

El uso de yeso en la fachada impone la existencia de grandes aleros para alejar el agua del paramento, así como cubiertas de teja árabe.

La traza urbana de Albarracín se acomoda a los desniveles estableciendo una distribución de calles estrechas, serpenteantes y empinadas. Todo el conjunto goza de una gran armonía constructiva y urbanística.

De cara a transformar una economía basada en el aprovechamiento maderero en una actividad de turismo cultural y para frenar la emigración de los jóvenes el Ayuntamiento de Albarracín implantó un Programa de Escuela Taller para el mantenimiento y cuidado de la ciudad, creándose cuatro empresas de economía social con jóvenes de la comarca. Para asentar esta iniciativa el Instituto Aragonés de Fomento creó un Aula de Restauración que actuó en la rehabilitación del Palacio

Episcopal y del Claustro de la Catedral, recibiendo la obra el premio *Europa Nostra* de restauración.

El Palacio Episcopal, data del siglo XVII, y está situado junto a la Catedral de Albarracín. Son de yeso todos sus revestimientos interiores de paredes, suelos y techos, así como los de sus fachadas exteriores, que se construyen sobre un importante zócalo de sillería de piedra. Este edificio es actualmente la sede de la Fundación Santa María de Albarracín constituida con la misión de fomentar el desarrollo cultural y social de la ciudad.

Para la rehabilitación de uno de los pavimentos del Palacio Episcopal con el apoyo del director de la Fundación Santa María, Antonio Jiménez y a través de Antonio Meda, un participante del Programa de Escuela Taller en 1990 se realiza la experiencia de construir un horno tradicional de yeso para la obtención del material necesario para la obra.

La familia de Antonio Meda había fabricado yeso de un modo artesano hasta la década de los años 60 del siglo XX, en la que el yeso industrial procedente de Teruel se impuso entre los albañiles de Albarracín.

La experiencia tuvo éxito, se restauró el pavimento con un material muy parecido al original, completamente compatible y sin problemas ni de ejecución ni de fisuración.

La Diputación General de Aragón decide apoyar la aplicación de este material tradicional en las fachadas de los edificios en rehabilitación, subvencionando el 100% del coste del material, creyendo en la importancia de mantener la tonalidad rojo-salmón predominante en la mayoría de los edificios.

Las particularidades geológicas de los depósitos de yeso en esta comarca hacen que se den dos variedades de piedra de yeso, una gris y otra roja, empleándose ambas a la vez para la fabricación de yeso.

Existen pues, dos productos diferentes, un yeso *rojo*, de tono asalmonado, fabricado mediante la mezcla de piedras grises y rojas y un yeso llamado *blanco* o *azulete*, de tonalidades ocres suaves. Desde 1999 se subvencionan los costes de ambos tipos de yeso para obras de restauración en Albarracín. Además de en paramentos el yeso azulete se emplea en algunas ocasiones en bóvedas y escaleras.

Existen dos puntos en los que se fabrica yeso tradicional, uno en Morón de la Frontera en la provincia de Sevilla y otro en Maluenda (Zaragoza), ambos con productos sin

aplicación en exteriores. Análisis mineralógicos realizados a estos materiales muestran sólo fases de baja temperatura semihidratos y anhidritas IIs.

De un modo experimental se han intentado reconstruir hornos siguiendo las tradiciones constructivas. Dos ejemplos de estas experiencias han tenido lugar en la provincia de Teruel, el primero relacionado con la restauración de la Torre del Salvador en la ciudad de Teruel. Antonio Almagro, arquitecto encargado de la restauración reprodujo un horno tradicional basándose en las ilustraciones del tratado del Siglo XVI de los Veintidós libros de los ingenios y las máquinas, atribuido a Juanelo Turriano, ingeniero de Felipe II (Pérez y Sanz, 1996). La cocción no dio los frutos esperados y se recurrió al empleo de yeso de Albarracín para la obra.

Otro intento de reproducción siguiendo las técnicas populares descritas en el video de carácter etnológico publicado por el colegio de aparejadores de Huesca (Monesva, 1989), tuvo lugar en Aguaviva, Teruel, con motivo de las obras de restauración de una almazara del Siglo XVIII, en la que el pavimento original está realizado en yeso. Los productos obtenidos tampoco obtuvieron la calidad adecuada para su empleo en obra.

Del mismo modo, el artesano Carlos Martín⁷², fabricándose de un modo tradicional, en horno de bóveda, su propio yeso restauró la fachada del edificio de Cáritas Diocesana en Teruel (C/Hartzenbuch) en el año 1999.

2.7.4 Francia. Los distritos centrales de París.

La primera actuación importante en paramentos de yeso al exterior en tiempos recientes tuvo lugar en París en la década de 1970.

Gran cantidad de los edificios de los distritos centrales de París, cercanos los abundantes depósitos de yeso de Montmartre, poseen fachadas de yeso al exterior, siguiendo la tradición constructiva parisina predominante hasta el siglo XVII de entramados de madera y revestimientos de materiales conglomerados.

Se realizaron ensayos para la caracterización de estos revestimientos, obteniéndose una formulación de 1 parte de cal, 2 de arena y 3 de yeso (Raymond, 1986). Una casa

⁷² Carlos Martín además ha trabajado en la restauración de otras fachadas con yeso al exterior en Alcalá de Henares (Madrid), Casillas de Atienza (Guadalajara) y en Jumilla (Murcia). Además ha recuperado numerosas bóvedas de yeso en distintos edificios de Patrimonio.

comercial de conglomerantes reprodujo el mortero para su aplicación. Se acabaron las superficies con una pintura de protección de carácter plástico.

El resultado de la intervención fue un fracaso técnico, político y económico que provocó el rechazo por parte de la industria al desarrollo de yesos de exteriores. Se produjeron embolsamientos y ampollas bajo la pintura, manchas en la parte exterior y fisuras que aceleraron la degradación de los revestimientos.

La pintura plástica impidió la carbonatación de la cal, y obstaculizó el movimiento del agua en forma de vapor a través de las hojas del muro. Provocando condensación, disolución del yeso y precipitación de sales disruptivas.

2.7.5 Alemania.

Otra experiencia de empleo de los yesos alfa en la restauración de yesos al exterior se ha dado en el norte de Alemania donde se han identificado morteros de junta de yeso en fábricas históricas expuestas al exterior. (Middendorf y Knofel, 1998). Los yesos encontrados tenían en algunas ocasiones adiciones o mezclas de cal y en otras eran sólo de yeso con presencia de anhídrita. La razón aludida por los autores del estudio para el empleo del yeso en un clima tan severo como el de las orillas del Báltico es de carácter constructivo: el yeso tradicional al poseer un tiempo de fraguado más rápido que la cal y una buena adherencia con el ladrillo, permite la ejecución de algunos elementos de albañilería como arcos y bóvedas sin necesidad de cimbrado.

Para la intervención en estos edificios monumentales del norte de Alemania (St. Georgenkirche en Wismar, la catedral de Bardowich en Bardowich y St Petrikirche en Lubec, entre otros) se realizó un estudio experimental para seleccionar una formulación para un nuevo mortero de juntas, compatible con los históricos. Entre las formulaciones propuestas las de mejor comportamiento resultaron las de yeso alfa, aunque los autores piensan que se podrían obtener mejores resultados con mezclas de semihidrato beta, alfa y adiciones hidráulicas.

2.7.6 América.

En América del Sur tenemos algunos ejemplos en los que la situación es similar. En algunas regiones yesíferas como Piura en Perú, hay construcciones tradicionales bien conservadas con paramentos de yeso al exterior. Sin embargo los yesos fabricados en la actualidad son de muy baja calidad pese a ser cocidos al modo tradicional. De nuevo la escasa energía empleada en la fabricación nos da productos con ausencia de anhídrita y exceso de crudo.

2.7.7 África.

En Mauritania, también hacia finales de la década de los 70 se propuso una actuación en yeso para dotar de vivienda a la población que se había concentrado en la capital. La abundancia del material y su relativa sencillez técnica lo hacían aconsejable. Se propuso una tipología con prefabricados a pie de construcción. También fue un fracaso. Las temperaturas alcanzadas en los hornos improvisados dieron lugar a un producto de poca calidad con gran parte de material crudo y prácticamente nada de anhidrita, esto unido al mantenimiento nulo de las edificaciones han llevado a su ruina actual.

Nuevamente se está intentando la construcción de viviendas sociales en Nauatchok (Mauritania) mediante yeso. El arquitecto mexicano Gabriel Lobo y el ingeniero español Julián Salas están ejecutando un proyecto basado en muros de bloques de yeso y arena y cubiertas protegidas con cemento portland que recogen el agua de lluvia dirigiéndola a un aljibe. Los bloques y la cubierta abovedada fueron ensayados en el Laboratorio de Materiales del la ETSA-UPM (Salas, Oteiza y Legarra, 2004).

3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	121
3.1	Definición del problema científico.....	121
3.2	Objetivo y actuaciones realizadas.....	123
3.3	Plan experimental y Materiales	124
3.4	Métodos.....	134

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Definición del problema científico

Dentro del estudio de las fachadas históricas, en esta tesis se ha acometido el análisis de los revestimientos exteriores de yeso.

El estudio de este elemento, puede realizarse desde dos ámbitos, según se haga hincapié en los aspectos constructivos o en los relativos al material.

Existe pues, un grupo de problemas relacionados con la ejecución, otro con los sistemas constructivos y un último con la relación de los revestimientos con el ambiente exterior. Así, podrían llevarse a cabo diversos análisis sobre la puesta en obra según distintas técnicas constructivas, y estudios sobre la patología, la conservación y restauración de estos revestimientos, entrando de lleno en las técnicas de intervención.

Pero para poder acceder al correcto planteamiento y resolución de estas investigaciones, que, sin duda, tienen una importancia capital dentro del tema de los revestimientos exteriores de yeso, se ha creído más apropiado acometer primero, en este trabajo, los aspectos propios del material, de modo que queden fijadas las bases fundamentales de conocimiento sobre el yeso de fabricación tradicional como material de construcción.

De este modo, el análisis del material se ha dividido en dos grandes bloques de estudio:

- a) Determinación de la composición mineralógica del Ciclo Tecnológico del Yeso. (Materias primas, fases cristalinas de deshidratación y de hidratación). (Primera parte experimental)
- b) Estudio del comportamiento físico y mecánico a diferentes tiempos de envejecimiento y con distintas condiciones ambientales, analizando las transformaciones minerales. (Segunda y tercera partes experimentales).

Posteriormente se ha inferido un modelo de comportamiento de acuerdo al cruce de datos físicos, mecánicos y composicionales, en cada edad y para cada ambiente.

Los materiales utilizados proceden todos de una explotación activa de yeso tradicional en Albarracín (Teruel), caso seleccionado por su singularidad y el buen comportamiento ante el ambiente exterior de sus revestimientos exteriores restaurados en yeso.

Dado que la variable principal son las transformaciones minerales que sufre el material durante su periodo de hidratación en sentido amplio, se ha estimado oportuno calificar el modelo como “*modelo geológico*”.

Así, la tesis consiste en la elaboración de un modelo geológico del yeso de Albarracín, que permita predecir y explicar el comportamiento del yeso tradicional aplicado en obras de revestimientos exteriores.

3.2 Objetivo y actuaciones realizadas

El objetivo de toda la parte experimental de este trabajo es conocer con datos y argumentos científicos, el sistema del yeso tradicional, desde el punto de vista del material.

Resulta especialmente interesante caracterizar las transformaciones de fase que se producen durante el proceso de hidratación, ya que en ese momento se forma la macroestructura porosa del yeso fraguado, de cuya relación con el ambiente depende en gran medida el comportamiento al exterior de los revestimientos ejecutados con yeso, dado que hay una fuerte relación entre macroestructura y propiedades, como se recogió en los antecedentes científicos (Murat, 1974).

De algún modo, para poder entender completamente este problema, y poderlo resolver, se ha de proceder de un modo deductivo, buscando las causas en el sistema del Ciclo Tecnológico del Yeso Tradicional.

Se desea conocer porqué el yeso tradicional se comporta satisfactoriamente al exterior, según se ha visto en el capítulo de antecedentes tecnológicos, y se pretende responder a esta cuestión desde el punto de vista de la ciencia de materiales, enfocando el proceso desde la óptica de las fases minerales. Para ello se ha investigado qué sucede cuando el yeso se expone al agua, caracterizando las fases, y midiendo las propiedades físicas y mecánicas durante un fraguado bajo lámina de agua. Pero para poder interpretar lo observado, se debe conocer cómo ha sido el fraguado, y eso conlleva la necesidad de conocer cómo son el material deshidratado, el proceso de cocción, y las materias primas, estudio que se ha realizado con técnicas instrumentales.

En este sentido se plantea el capítulo experimental de la tesis con dos bloques, el primero para caracterizar todas las fases presentes en el proceso, y el segundo como un experimento, en el que se mide el comportamiento del yeso en régimen de fraguado hidráulico forzado, realizando un seguimiento monitorizado de las fases a corto, medio y largo plazo.

Se estudian, por lo tanto, fundamentalmente los fenómenos de fraguado y de exposición al ambiente.

3.3 Plan experimental y Materiales

El diseño del experimento consta de tres partes: en la primera se caracteriza composicionalmente al material, en la segunda se caracteriza su comportamiento físico y mecánico, se analiza la evolución de las fases minerales y se infiere su incidencia en el comportamiento observado, mediante la correlación de las transformaciones de fase con las variaciones de valores en las propiedades físicas y mecánicas; en la tercera parte experimental se prosigue con el estudio de la evolución de las fases minerales a medio y largo plazo.

3.3.1 Primera parte: Caracterización composicional de fases.

Para esta primera parte se han analizado tres tipos de muestras:

- a) Materias primas: muestras de piedras de yeso de las canteras de Albarracín. Estas piedras son de dos tipos: rojas y grises, que se emplean para la elaboración del yeso rojo (la piedra roja) y del yeso blanco (la piedra roja y la piedra gris mezcladas). Estas muestras tenían un alto contenido en arcillas analizadas independientemente.
- b) Yeso Rojo Cocido y Yeso Blanco Cocido, del comercializado en Albarracín. Correspondientes a los productos deshidratados.
- c) Probetas de yeso fabricadas en el Laboratorio de Materiales de Construcción de la ETS.Arquitectura de la Universidad Politécnica de Madrid, de Yeso Rojo Fraguado y Yeso Blanco Fraguado. Correspondientes a los productos hidratados.

Tabla 3-I. Denominación de las muestras realizadas

Materias primas (crudo)	Piedra de yeso rojo	PYR (parte principal)
		Arc-1 (impureza arcillosa)
	Piedra de yeso gris	PYG (parte principal)
		Arc-2 (impureza arcillosa)
Productos deshidratados (cocidos)	Yeso Rojo Cocido	YRC
	Yeso Blanco Cocido	YBC
Productos rehidratados (fraguados)	Yeso Rojo Fraguado	YRF
	Yeso Blanco Fraguado	YBF

PYR: Fracción de una de piedra de yeso rojo de Albarracín, tomada en cantera. Se extrajeron de ella probetas diferentes para la realización de ensayos composicionales (figura 1).

Arc-1: Muestra de la arcilla tomada de la misma piedra que se obtuvo la muestra PYR. Se extrajo de ella mediante bisturí, y se le practicaron los análisis propios de la caracterización de muestras arcillosas.

PYG: Fracción de una de piedra de yeso gris de Albarracín, tomada en cantera. Se extrajeron de ella probetas diferentes para la realización de ensayos composicionales (figura 2).

Arc-2: Muestra de la arcilla tomada de la misma piedra que se obtuvo la muestra PYG. Se extrajo de ella mediante bisturí, y se le practicaron los análisis propios de la caracterización de muestras arcillosas.



Figura 3-1. Yeso natural de Albarracín, del que se extrajeron las muestras PYR y Arc-1.



Figura 3-2. Yeso natural de Albarracín, del que se extrajeron las muestra PYG y Arc-2.

Ambas muestras fueron tomadas en una campaña de campo (figura 3-3) en la localidad aragonesa de Albarracín (Teruel). Se recogieron en el estrato geológico del Triásico Superior, denominado Keuper, concretamente en la serie evaporítica inferior K1. Según Ortí, el Triásico Superior de este sector está constituido por las mismas unidades litoestratigráficas citadas en su trabajo sobre el Keuper del levante español (Ortí, 1974), a excepción de la unidad superior denominada Formación Yesos de Ayora, que no aflora en la zona de Albarracín¹ (figura 3-4).

¹ En el área cercana a Albarracín existen dos series evaporíticas claramente diferenciadas (unidades K1 y K4), que se interrumpen por una serie detrítica intermedia (unidades K2 y K3). En las afueras del pueblo, donde están situadas las canteras, el Keuper se va reduciendo, quedando sólo dos tramos de yesos, una unidad inferior gris, y otra superior roja, correspondiendo ambas a la serie evaporítica inferior K1. Para más información consúltase la sección de Petrología de los sulfatos de calcio naturales, en del Capítulo II de la tesis.

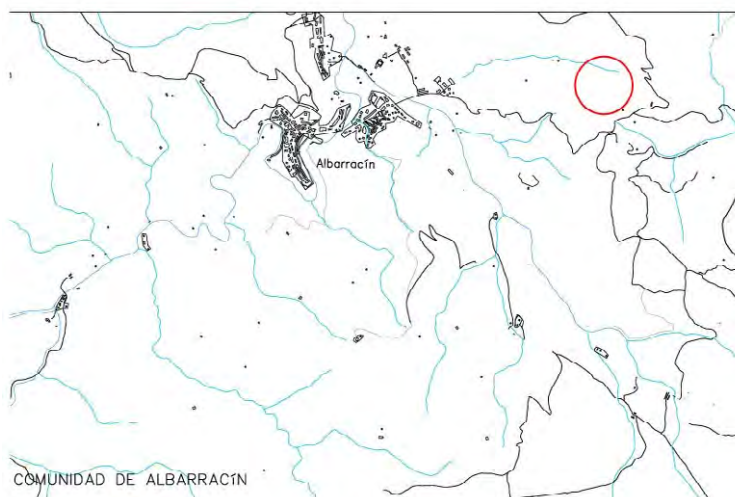


Figura 3-3. Situación de las canteras en las que se han tomado las muestras de piedras de yeso en mapa adaptado del Mapa Topográfico Nacional de España 1:25.000 Hoja 566-3. Albarracín (IGN, 2005).

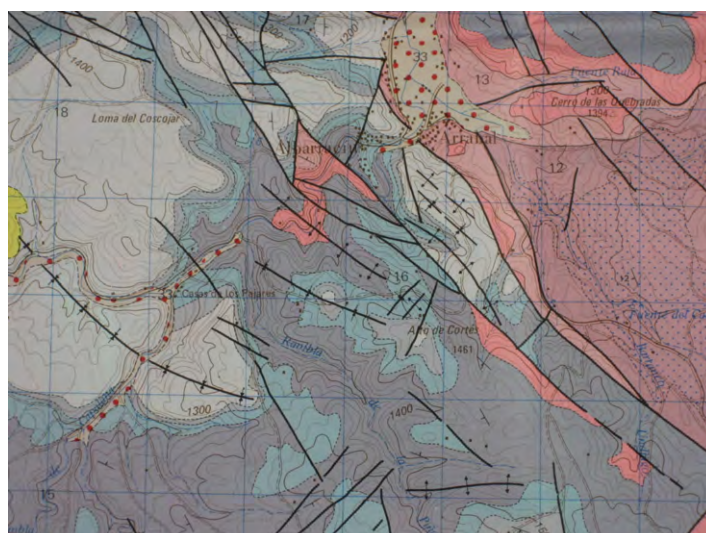


Figura 3-4. Extracto ampliado de la Hoja 566 Cella del Mapa Geológico Nacional 1:50.000 (IGME, 1983).

YRC: Muestra obtenida por cuarteo de un saco de yeso cocido de quince kilos de la empresa *Yesos y Minas S.L.* de Albarracín, denominado con la marca comercial “Yeso Artesano Rojo”. De esta muestra se obtuvieron distintas probetas para análisis mineralógicos mediante diferentes técnicas instrumentales (figura 3-5).



Figura 3-5. Muestra de polvo de yeso rojo de Albarracín cocido. Muestra YRC.

YBC: Muestra obtenida por cuarteo de un saco de yeso cocido de quince kilos de la empresa *Yesos y Minas S.L.* de Albarracín, denominado con la marca comercial “Yeso Artesano Blanco”. De esta muestra se obtuvieron distintas probetas para análisis mineralógicos mediante diferentes técnicas instrumentales (figura 3-6).



Figura 3-6. Muestra de polvo de yeso blanco de Albarracín cocido. Muestra YBC.

YRF: Muestra obtenida a partir una probeta de 4 x 4 x 16 cm. elegida aleatoriamente entre seis de una amasada realizada con relación agua / yeso = 0,5 (dato procedente de ensayos previos), de Yeso Artesano Rojo de Albarracín (figura 3-7).



Figura 3-7. Probeta de 4 x 4 x 16 cm. de yeso de la que se extrajo la muestra YRF.

YBF: Muestra obtenida a partir de una probeta de 4 x 4 x 16 cm. elegida aleatoriamente entre seis de una amasada realizada con relación agua / yeso = 0,5 (dato procedente de ensayos previos), de Yeso Artesano Blanco de Albarracín (figura 3-8).



Figura 3-8. Probeta de 4 x 4 x 16 cm. De yeso de la que se extrajo la muestra YBF.

A todas estas muestras se les han practicado análisis mineralógico, para determinar su composición, concretamente difracción de rayos X, microscopía óptica de polarización y microscopía electrónica de barrido con microanálisis químico puntual.²

Al final de esta primera parte experimental se obtuvo un mapa composicional del sistema, en sus tres estadios: crudo, cocido y fraguado.

² Estos métodos, junto con el resto de los empleados en el trabajo serán explicados más adelante en el apartado de *métodos experimentales*.

3.3.2 Segunda Parte: Estudio del comportamiento físico mecánico a corto y medio plazo

Se ha analizado el comportamiento de distintas series de probetas prismáticas de 4 x 4 x 16 cm. fabricadas en el laboratorio de materiales de la ETS. Arquitectura-UPM, con la misma dosificación ($A/Y = 0.5$) de dos productos tradicionales: el Yeso Artesano Rojo y el Yeso Artesano Blanco, procedentes ambos del horno de Albarracín.

Se tomaron dos variables principales: tipo de conservación y edad de ensayo.

Así se fabricaron dos poblaciones de probetas de cada uno de los dos productos estudiados, manteniendo la mitad en ambiente de laboratorio ($21 \pm 2^\circ \text{C}$; $65 \pm 5\%$) y la otra mitad bajo lámina de agua. Y se ensayaron a las cinco semanas y a las veinte semanas.

Conjuntamente, a la primera edad (cinco semanas), se realizaron ensayos a unas poblaciones de yeso y escayolas industriales bajo los mismos tratamientos de conservación³.

Para realizar estas probetas comparativas se optó por una escayola E-35/L de la empresa *Yesamsa (Yesos San Martín S.L.)*, suministrada por el fabricante al laboratorio en sacos de diecisiete kilos, y por un yeso grueso de fraguado controlado YG/L de la misma empresa, servido en sacos de veinte kilos, con el nombre comercial “Yeso Negro”

Posteriormente, tras secado en estufa a 45°C durante 48 horas, todas las probetas fueron sometidas a ensayos mecánicos de dureza superficial, flexotracción y compresión, se determinaron constantes físicas: porosidad accesible al agua, porosidad absoluta, coeficiente de absorción, densidad aparente y real⁴ y se identificaron las fases minerales en cada serie, mediante técnicas instrumentales como en la primera parte de la tesis (difracción de rayos X, microscopía óptica de polarización, microscopía electrónica de barrido con microanálisis). En esta parte se siguieron los siguientes esquema experimental y denominación de muestras:

³ Tras los ensayos con técnicas analítica de estos materiales en la primera edad, se comprobó que no poseían fases cristalinas susceptibles de hidraulicidad, por lo que no se ensayaron más que en la edad de cinco semanas.

⁴ Estos métodos serán descritos más adelante junto a los de caracterización mineralógica.

Tabla 3-II. Esquema experimental y denominación de muestras

Material	Edad	Conservación	
		Agua	Laboratorio
Yeso Rojo	5 semanas	R5A	R5L
	20 semanas	R0A	R0L
Yeso Blanco	5 semanas	B5A	B5L
	20 semanas	B0A	B0L
Escayola industrial	5 semanas	E5A	E5L
Yeso industrial	5 semanas	Y5A	Y5L

R5L: Probetas de yeso artesano rojo, curadas en ambiente de laboratorio durante cinco semanas.

R5A: Probetas de yeso artesano rojo, curadas bajo lámina de agua saturada de yeso, en régimen de inmersión total sin disolución, durante cinco semanas.

R0L: Probetas de yeso artesano rojo, curadas en ambiente de laboratorio durante veinte semanas.

R0A: Probetas de yeso artesano rojo, curadas bajo lámina de agua saturada de yeso, en régimen de inmersión total sin disolución, durante veinte semanas.

B5L: Probetas de yeso artesano blanco, curadas en ambiente de laboratorio durante cinco semanas.

B5A: Probetas de yeso artesano blanco, curadas bajo lámina de agua saturada de yeso, en régimen de inmersión total sin disolución, durante cinco semanas.

B0L: Probetas de yeso artesano blanco, curadas en ambiente de laboratorio durante veinte semanas.

B0A: Probetas de yeso artesano blanco, curadas bajo lámina de agua saturada de yeso, en régimen de inmersión total sin disolución, durante veinte semanas.

E5A: Probetas de escayola industrial, curadas durante cinco semanas en ambiente de laboratorio.

Y5A: Probetas de yeso industrial, curadas durante cinco semanas en ambiente de laboratorio.

E5L: Probetas de escayola industrial, curadas durante cinco semanas, bajo lámina de agua, en régimen de inmersión total sin disolución.

Y5L: Probetas de yeso industrial, curadas durante cinco semanas bajo lámina de agua, en régimen de inmersión total sin disolución.

3.3.3 Tercera parte: Evaluación de fases a medio y largo plazo:

En esta última etapa experimental se han analizado las transformaciones de fase producidas en dos muestras mantenidas a largo plazo bajo lámina de agua, midiendo a su vez el incremento de volumen debido a dichas transformaciones, y de una tercera muestra singular, mantenida en un ambiente de exposición natural⁵ durante tres años.

Las muestras sometidas a ensayo de dilatación permanente bajo lámina de agua (edómetro), fueron dos discos de yeso fraguado, y permanecieron en el ensayo durante dos años.

La muestra singular fue un revestimiento de yeso artesano rojo de Albarracín sobre un tablero cerámico. Las dimensiones del revestimiento de yeso fueron 2 x 20 x 50 cm mantenido al exterior durante tres años en posición de exposición máxima.

A estas muestras se les practicaron análisis de fases siguiendo la misma metodología anterior (difracción de rayos X, microscopía óptica de polarización, microscopía electrónica de barrido con microanálisis).

Tabla 3-III. Denominación de las muestras

Yeso Rojo en Edómetro	EDO R
Yeso Blanco en Edómetro	EDO B

⁵ La muestra fue conservada al aire, con exposición directa a los agentes atmosféricos (lluvia, viento...) en una de las terrazas de la ETS.Arquitectura de la UPM, en la Ciudad Universitaria de Madrid. Cuyos datos climáticos se corresponden con los del observatorio de la Agencia Nacional de Meteorología en la misma Ciudad Universitaria. El periodo de exposición transcurrió entre los años 2001 y 2004.

Yeso Rojo en Envejecimiento Natural	YRFT
-------------------------------------	------

EDO R: Disco de yeso rojo fraguado de 10 cm de diámetro y 1,5 cm de espesor, elaborado con Yeso Artesano Rojo amasado con agua con una relación Agua / Yeso = 0,5.

EDO B: Disco de yeso blanco fraguado de 10 cm de diámetro y 1,5 de espesor, elaborado con Yeso Artesano Blanco amasado con agua con una relación Agua / Yeso = 0,5.

YRFT: Fracción de un revestimiento de 2 x 20 x 50 cm de espesor de yeso rojo fraguado sobre un tablero cerámico. El revestimiento se acabó con un tratamiento de fratasado sencillo, elaborado con Yeso Artesano Rojo amasado con agua con una relación Agua / Yeso = 0,5 y mantenido en la terraza de la ETS. Arquitectura-UPM, durante tres años en posición de máxima exposición al agua. Esta probeta se fabricó con Yeso Artesano Rojo de Albarracín, porque en el momento de iniciar los ensayos era el único que se producía, siendo además este material el más representativo de los revestimientos tradicionales de las comarcas de la rama castellana del Sistema Ibérico.

3.4 Métodos

3.4.1 Métodos instrumentales de caracterización mineral

3.4.1.1 Difracción de Rayos X. Método del polvo policristalino.

Para la caracterización de fases cristalinas se ha empleado la Difracción de Rayos X empleando el método del polvo policristalino. La muestra debe ser homogénea en tamaño de grano por lo que se muele en un mortero de bolas de ágata y se tamiza con un tamiz de luz de malla de 0,063 mm y montada una pequeña parte en un portamuestras de Aluminio.

El método consiste en la incidencia de radiación X monocromática de longitud de onda conocida sobre los cristales de la muestra y en la recogida de las intensidades difractadas por las redes cristalinas de dichos cristales. Cada mineral posee un patrón característico de difracción lo que posibilita su identificación.

El equipo utilizado es un difractómetro *Siemens*, modelo *D5000* perteneciente al Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid. La radiación utilizada ha sido $K\alpha$ de cobre, ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), el difractómetro está provisto de monocromador de grafito, y los difractogramas se registran entre 3 y 70° (2θ), con un tamaño de paso y un tiempo de conteo por paso estándar.

El análisis mineralógico por Difracción de Rayos X, presenta dos limitaciones importantes para este trabajo: la primera es que se basa en la interacción de radiación monocromática con la estructura cristalina de los compuestos, de modo que no puede identificar sustancias amorfas o con muy baja cristalinidad y la segunda limitación es el rango de apreciación, que está en contenidos superiores al 5%. De modo que es una técnica que se ha utilizado en este estudio para la identificación de las fases cristalinas mayoritarias.

3.4.1.2 Difracción de rayos X. Agregados orientados.

Las arcillas pertenecen al grupo mineral de los filosilicatos y se caracterizan por poseer una estructura laminar. Este rasgo estructural hace que sea difícil diferenciar unos tipos de arcilla de otros mediante la técnica de difracción del polvo policristalino, en un difractograma de roca total, como el descrito anteriormente.

Para su identificación hay que realizar agregados orientados de la muestras, que consiste en una concentración para eliminar los minerales no laminares y una

deposición orientada de los minerales laminares para reforzar las reflexiones basales, un tratamiento térmico a 550° C durante 2 horas, para observar posibles colapsos de la estructura y a un tratamiento de solvatación interlaminar con etilenglicol para observar su absorción diferencial, sometiendo a la muestra a una atmósfera saturada en vapor de este compuesto en una cápsula Petri, en estufa a 60°. Dependiendo del comportamiento de los agregados orientados ante los tratamientos se puede realizar la identificación.

El protocolo seguido fue: secado de las muestras en estufa a 50° C, durante 24 horas, con posterior molienda y tamizado. Se preparó una suspensión de cada muestra en agua destilada en tubos de ensayos colocados en un baño agitador durante 2 días (hasta la eliminación de floculación en la suspensión). Con estas soluciones se prepararon tres agregados orientados, de cada muestra para realizar los tratamientos citados. El intervalo angular barrido fue de 2 a 40°.

3.4.1.3 Microscopía Óptica de Polarización.

El microscopio óptico de polarización o petrográfico además de la óptica habitual de microscopía, tiene un cristal polaroide, denominado polarizador situado en la parte inferior de la platina que transmite luz polarizada N-S, y otro polaroide, denominado analizador, montado entre el objetivo y el ocular, que transmite sólo la luz que vibra E-O.

Estos cristales polaroides permiten la identificación de los minerales según su comportamiento óptico ante la luz polarizada, atravesando los materiales en preparaciones de láminas delgadas consolidadas con resina epoxi debido al tipo de material.

En el caso de las probetas de material fraguado las láminas delgadas se realizaron en una sección perpendicular a las caras de 16 x4 cm de las probetas, para evitar el efecto de la posible segregación de las impurezas o la migración de la porosidad.

Para este estudio se han empleado los microscopios petrográficos existentes en el Departamento de Mineralogía y Cristalografía de la Universidad Complutense y en el Laboratorio de Materiales de Construcción de la ETS.Arquitectura-UPM. Los objetivos utilizados en el estudio han sido los de 40 y 100 aumentos.

Mediante el estudio de microscopía óptica se ha obtenido información sobre la mineralogía (fases minerales mayores, menores y trazas) de las muestras de las piedras de yeso; sobre la composición de fases, la granulometría y el grado de cocción

de las muestras en polvo; y de las fases, el grado de hidratación y la porosidad de las muestras fraguadas.

La Microscopía óptica de polarización es una técnica versátil para materiales con un tamaño de grano apreciable en su rango de aumento. Debido a que para la observación hay que preparar láminas delgadas por pulido y desgaste, en materiales relativamente blandos como es el caso de los yesos las operaciones de preparación son especialmente delicadas pese a haberse realizado una consolidación con resinas epoxídicas, pues hay que realizar el desbaste y pulido en ausencia de agua y cuidando de no alterar la porosidad de la muestra ni provocar la ruptura de granos.

3.4.1.4 Microscopía electrónica de barrido con microanálisis (EDAX).

Se han realizado observaciones mediante microscopía electrónica de barrido con muestras en fractura metalizadas en oro para reconocimiento de morfología y textura cristalina, sobre las muestras fraguadas, y en láminas delgadas recubiertas de carbono para realizar microanálisis semicuantitativo, sobre todas las muestras.

La microscopía electrónica con microanálisis incorporado es una técnica muy útil para el estudio de los materiales conglomerados. Permite la determinación de la composición química de la zona observada con el análisis químico puntual de pequeñas áreas directamente elegibles en la observación.

Sin embargo, este tipo de microanálisis no permite conocer el contenido en hidrógeno, de modo que el estado de hidratación de las fases no es posible caracterizarlo por estas técnicas. El contenido en carbono no es posible analizarlo ya que las muestras fueron recubiertas de grafito, por lo que tampoco se puede conocer mediante estas técnicas el contenido en carbonatos.

Para este estudio se ha empleado el microscopio electrónico de barrido *JEOL 6400* del Centro de Microscopía Electrónica *Luis Bru*, de la Universidad Complutense, con una tensión de aceleración de 20KV, con una resolución de 35Å y una distancia de trabajo de 8mm. y 35kV. Este microscopio lleva incorporado un espectrómetro de dispersión de energías de rayos X *Oxford*, modelo *INCA* con una resolución de 133eV a 5,39KeV.

El tratamiento previo a las muestras se realizó en un evaporador marca *Balzers*, para la deposición de una capa de grafito y un metalizador marca *Balzers*, para la deposición en cámara de vacío de la capa conductora de oro de 5-10µm de espesor.

3.4.2 Ensayo Físico de Hidraulicidad y medida de las propiedades físicas y mecánicas en yesos y escayolas.

La determinación del grado de hidraulicidad de un conglomerante se puede realizar mediante distintos métodos, uno de ellos es medir la variación de los valores de las propiedades físicas (porosidad accesible al agua, porosidad total, coeficiente de absorción, densidad aparente y densidad real) y las resistencias mecánicas (dureza superficial, tensión de rotura en compresión y tensión de rotura en flexotracción) en probetas que han sido sometidas a un proceso de curado en régimen de inmersión, similar al curado de los cementos y hormigones, en comparación con probetas curadas en ambiente de laboratorio.

De este modo se fuerza a las posibles fases hidráulicas presentes en el conglomerante a combinarse con el agua y así formar los hidratos resistentes, que son los causantes del aumento de los valores de las propiedades físicas y mecánicas del material estudiado.

Este método ideado por el profesor Villanueva y empleado con éxito en la tesis doctoral de Mariano González, dirigida por el citado profesor (González, 2000) y cuyos resultados y métodos se han hecho públicos en un congreso (González y Villanueva, 2003).

El estudio de la hidraulicidad en yesos y anhidritas solubles mediante métodos físicos ya fue iniciado a finales de los años 70 por Engelke (1979).

Para realizar este ensayo se ha de disponer de dos poblaciones de la mismas probetas, sometidas una a curado aéreo y otras a curado hidráulico, y comparar mediante ensayos físicos y mecánicos ambas poblaciones.

En este trabajo, además, se han realizado pruebas complementarias de difracción de rayos x, microscopía óptica de polarización y microscopía electrónica con microanálisis, para caracterizar las fases que se van hidratando, y de ese modo poder explicar de un modo completo el fenómeno del fraguado del yeso de Albarracín, como modelo de yesos tradicionales, completando el programa de caracterización de todo el ciclo tecnológico del yeso tradicional.

Tanto la elaboración de probetas, como su conservación fue llevado a cabo en el Laboratorio de Materiales de Construcción de la ETS. Arquitectura de la Universidad Politécnica de Madrid.

3.4.2.1 Determinación de la densidad aparente, real, porosidad accesible al agua, porosidad total y coeficiente de absorción.

Los valores de las constantes físicas analizadas han servido para caracterizar el material en su comportamiento, sobre todo en relación al agua. Estas constantes suponen una batería de propiedades que se determinan con un método que combina dos pruebas: el ensayo de pesadas hidrostáticas y la determinación del volumen real que ocupa una muestra pulverizada de yeso⁶.

Los ensayos se han realizado mediante la balanza hidrostática, con lo que se determinan los valores de densidad aparente, porosidad accesible al agua, y coeficiente de absorción.

Su fundamento y procedimiento es el siguiente: se pesa la muestra previamente saturada sumergida en un líquido cuya densidad conocemos, habitualmente agua, obteniéndose el peso sumergido de la muestra, que es la diferencia entre el peso saturado y el empuje hidrostático. El valor del empuje hidrostático dividido por la densidad del líquido del ensayo nos da el volumen aparente de la muestra. Con el peso en estado seco y el volumen aparente se calcula la densidad aparente.

El coeficiente de absorción es el porcentaje del peso de agua captada por inmersión en relación con el peso de la muestra en seco.

La porosidad accesible al agua es la relación entre el volumen de poros en los que accede el agua y el volumen aparente de la muestra, expresada en porcentaje. El volumen de poros accesibles se calcula dividiendo el peso de agua captada por inmersión de la densidad del líquido en el que se ha realizado el ensayo.

La porosidad real se obtiene por cálculos a partir del valor de la densidad real por el método del volumenómetro, que consiste en medir el volumen que ocupa en un matraz aforado específico para el ensayo, una muestra de material pulverizado de 10 g. de

⁶ Ambas técnicas son de amplio empleo en todo tipo de materiales porosos, estando normalizados los ensayos para piedra natural, morteros de cemento endurecido o baldosas cerámicas. Se trata de un procedimiento habitual en laboratorios de materiales, que se puede considerar como transversal y aplicable a los yesos fraguados.

Es el procedimiento habitual sobre productos porosos en el Laboratorio de Materiales de Construcción de la ETS. Arquitectura de la UPM.

peso, observando para ello el aumento del volumen de un líquido no reactivo con el yeso previamente introducido en el volumenómetro⁷.

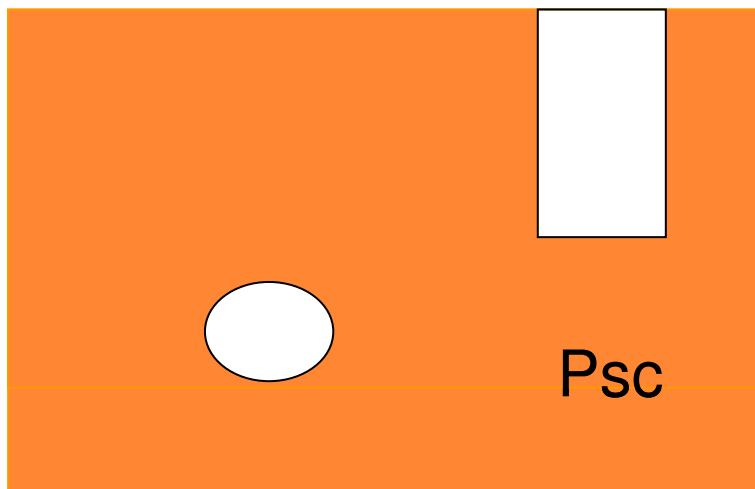


Figura 3-9. Modelo del cuerpo poroso, la parte naranja representa la fracción sólida, y la parte blanca la porosa (el rectángulo superior los poros accesibles al agua y el óvalo interior los poros no comunicados) en este estado se toma el peso seco (P_{sc}).

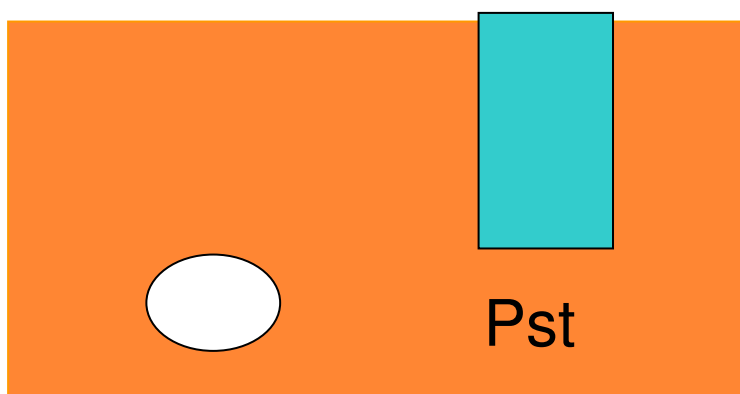


Figura 3-10. Modelo del cuerpo poroso con el agua accediendo a los poros abiertos. En este estado se toma el peso saturado (P_{st}).

⁷ Para la determinación de la densidad real de los materiales existe otro método alternativo que en ocasiones ofrece mayor precisión, se trata del método del picnómetro. Tras unos ensayos previos, y dado que se obtenía mayor precisión en las medidas, se optó por el método del volumenómetro, por su menor complicación operativa.

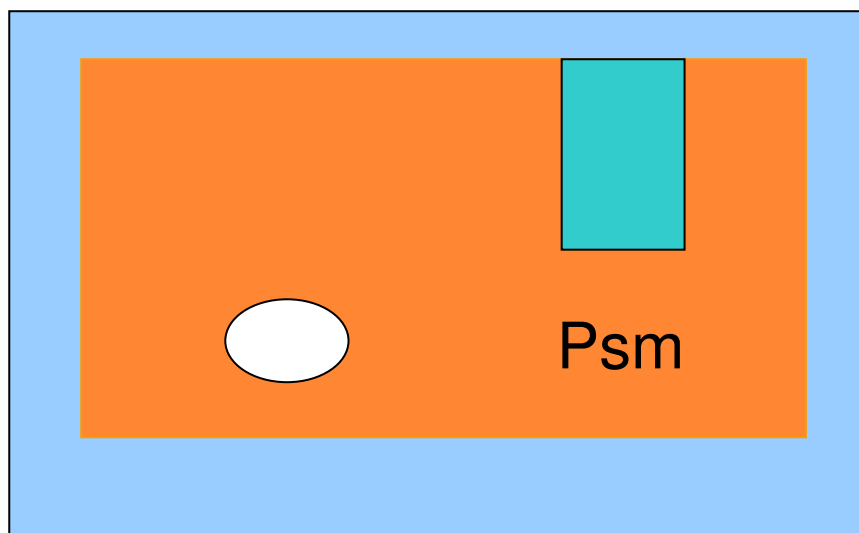


Figura 3-11. Cuerpo poroso sumergido en agua, en la balanza hidrostática, en esta situación se toma el peso sumergido (P_{sm}).

Para los yesos y escayolas el líquido del ensayo de pesadas hidrostáticas es agua sobresaturada en yeso, tomándose para los cálculos como densidad de esa solución 1g/cm^3 .

Para el ensayo en el volumenómetro, se ha empleado benceno, de densidad $0,9\text{g/cm}^3$.

3.4.2.2 Determinación de la dureza superficial Shore C

Para conocer los valores de resistencia a la penetración en superficie, o dureza, se empleó el método Shore, con un aparato de la escala C, según recomienda la norma UNE 102-039-85 *Yesos y escayolas de construcción. Determinación de la dureza Shore C, y de la dureza Brinell*⁸.

Se empleó un durómetro portátil, de la marca *Baxlo*.

Se seleccionó el método Shore, por su mayor facilidad de repetición, lo que permitió realizar un estudio estadístico previo que fijó el número de determinaciones en 10 para

⁸ La norma actual UNE-EN 13279-2: 2004 *Yesos de construcción y conglomerantes a base de yeso para la construcción. Parte 2: Métodos de ensayo* para la determinación de la dureza no describe ningún aparato, dejando la elección a juicio del laboratorio, simplemente habla de un penetrador en forma esférica de 10 mm de diámetro, con un comparador acoplado, lo cual se asemeja al método Brinell; sin embargo la citada norma no anula la UNE 102-039, dejando la posibilidad de emplear el método Shore C, para la medida de la dureza en yesos y escayolas.

cada cara de las probetas, aumentando las medidas respecto a las recomendaciones normativas, debido a la irregularidad de los materiales investigados.

3.4.2.3 Determinación de la tensión de rotura en flexión.

Se realiza mediante la medición de la carga necesaria para romper las probetas prismáticas de 4x4x16 cm., sobre unos apoyos cilíndricos cuyos centros se encuentran separados 10 cm. La carga es de naturaleza puntual y centrada.

Todo siguiendo los procedimientos descritos en la norma UNE-EN 13279-2, con las condiciones de curado del ensayo físico de hidraulicidad, expuestas en el apartado de materiales.

3.4.2.4 Determinación de la tensión de rotura en compresión.

La resistencia en compresión se ha determinado aplicando carga, hasta colapso, a las semiprobetas producidas en el ensayo de flexión, según recomienda la norma UNE-EN 13279-2.

Para la realización de los ensayos a flexión y compresión se ha empleado una prensa hidráulica de la marca Maier de compresión y tracción, con una capilla de adaptación para probetas de 4x4x16 cm. y una célula de carga en serie para determinar la fuerza producida. La prensa ejerce una carga máxima de 200KN en régimen de compresión y de 20JN en tracción.

Todos los ensayos de propiedades físicas y mecánicas fueron realizados en el Laboratorio de Materiales de Construcción de la ETS.Arquitectura de la Universidad Politécnica de Madrid, con los equipos pertenecientes al Departamento de Construcción y Tecnología Arquitectónicas de dicha escuela.

3.4.3 Ensayos de medio y largo plazo

3.4.3.1 Ensayo de hinchamiento libre en edómetro.

Dado que se observó un aumento considerable de volumen en las probetas sometidas a curado bajo lámina de agua, por efecto de las transformaciones de fase por hidratación, se procedió medir la expansión sufrida por los yesos en contacto permanente con el agua, por la importancia que esta característica tecnológica tiene en las técnicas constructivas de revestimiento de fachadas.

Para medirlo, se escogió una técnica propia de Mecánica del Suelo, empleada en suelos arcillosos con riesgo de hinchamiento (UNE 103601:1996 *Ensayo del hinchamiento libre de un suelo en edómetro*).

El ensayo consiste en la talla de un disco de 10 cm. de diámetro por 1,5 cm. de espesor, que se introduce en una cámara con agua y está provisto de unos platos acoplados a un comparador, que mide la deformación absoluta que sufre el disco por efecto de la interacción del agua con el material.

Se realizó una prueba con cada tipo de yeso fraguado (rojo y blanco), durante 630 días, lo que supone un periodo próximo a dos años de estos yesos en contacto directo con agua.

Los discos de yeso para este ensayo, fueron realizados con amasadas en las mismas condiciones que el resto de las probetas del capítulo experimental, con una relación agua/yeso de 0,5; desmoldeo a las 24 horas y otras 24 horas de estabilización en ambiente de laboratorio.

Como estas probetas tras el periodo de ensayo (dos años en inmersión), se pueden considerar totalmente hidratadas, se les practicaron también ensayos de caracterización de fases, de gran interés en comparación con los análisis de los materiales del ensayo físico de hidraulicidad y con la muestra singular, conservada durante el mismo tiempo en un ambiente exterior.

3.4.3.2 Ensayo de caracterización de fases en la probeta singular de envejecimiento natural.

Para conocer las transformaciones de fase y evaluar el posible envejecimiento natural de los yesos tradicionales al exterior, se decidió elaborar una probeta singular de 100 x 20 x 3 cm sobre un rasillón cerámico, con un tratamiento de fratasado sencillo. Dicha muestra fue depositada en la terraza del edificio antiguo de la ETS. Arquitectura de la Universidad Politécnica de Madrid, en posición horizontal y sin cobertura, permaneciendo en esta posición durante tres años.

Tras su estancia en al exterior se le practicaron análisis de fases, mediante técnicas instrumentales, al igual que al resto de probetas del capítulo experimental.

4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	145
4.1	Caracterización composicional.....	145
4.2	Ensayo físico de hidráulica.....	189
4.3	Ensayos a medio y largo plazo	240

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización composicional

4.1.1 Materias primas

4.1.1.1 Piedra de yeso rojo (PYR)

La muestra PYR es un fragmento de una roca de yeso tomada en la cantera de Albarracín. De visu se puede observar que contiene una gran cantidad de arcilla de color rojizo y muchos cristales ideomorfos bipiramidados, también de color rojo intenso de un tamaño medio de XX mm. Según los trabajos de Marfil (Cita bibliográfica), estos cristales de morfología perfecta son una variedad de cuarzo denominada Jacinto de Compostela.

Mediante difracción de rayos x y microscopía óptica de polarización se ha podido comprobar que en efecto la composición mayoritaria de la muestra era: yeso y cuarzo. (Figuras 4-1, 4-2 y 4-3).

En los difractogramas de la muestra PYR se ha observado en la zona de ángulos de Bragg de 5 a 20°, una banda propia de materiales de baja cristalinidad como son las arcillas. Estas arcillas, ya perceptibles a simple vista, se analizarán de forma independiente mediante el método de los agregados orientados.

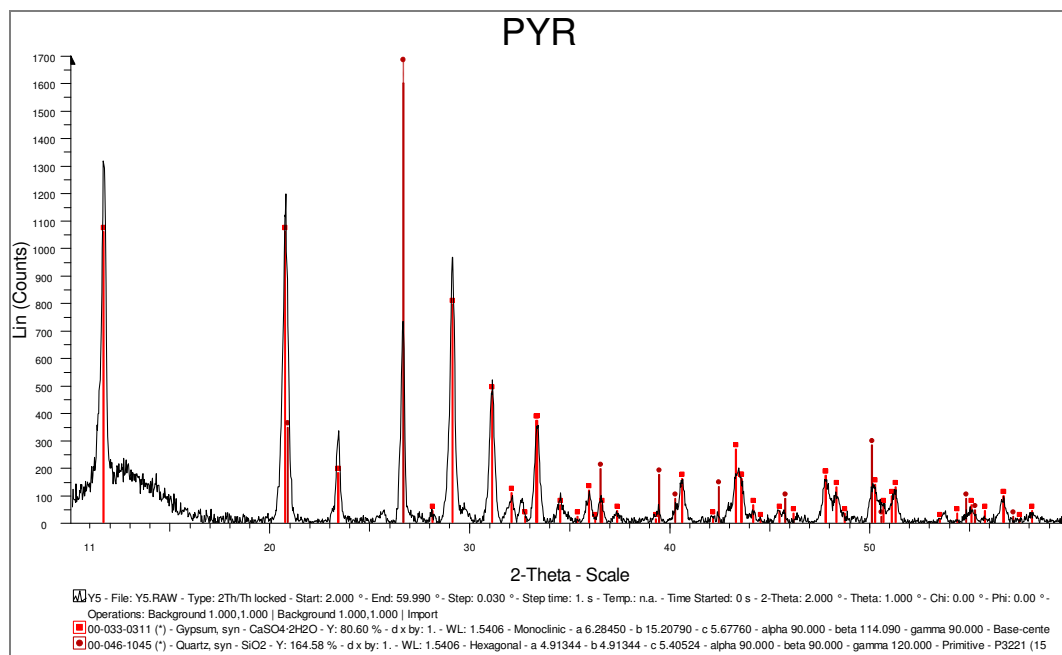


Figura 4-1. Difractograma correspondiente a la muestra PYR (piedra de yeso rojo), en marrón se identifican las reflexiones del cuarzo y en rojo las del yeso.

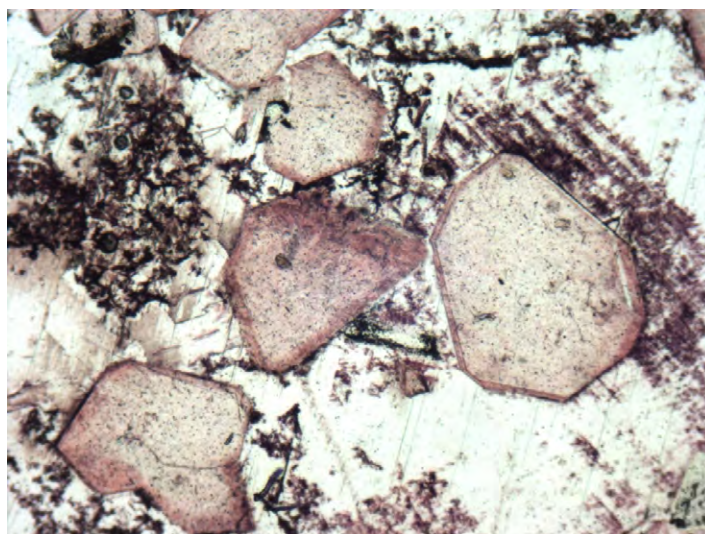


Figura 4-2. Microfotografía con nícoles paralelos de la muestra PYR en la que se pueden observar los grandes cristales de Jacintos de Compostela. 40 aumentos.

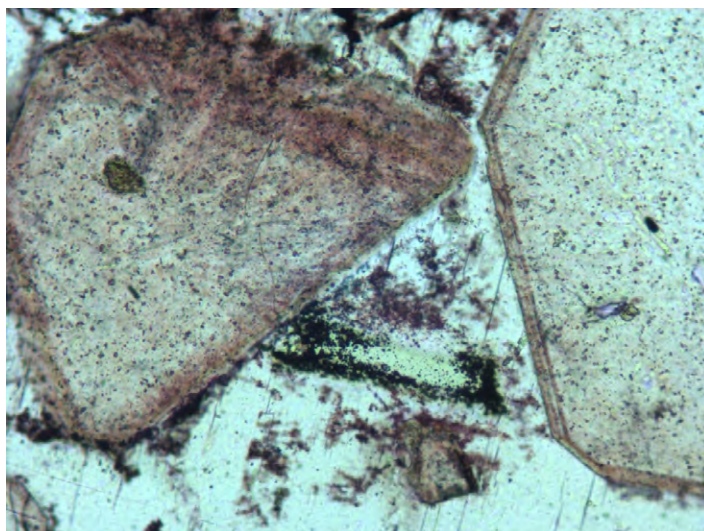


Figura 4-3. Micrografía con nícoles paralelos de detalle de la figura anterior. 100 aumentos.

De la observación en el microscopio óptico de polarización y de visu, se pueden apreciar tres tonos distintos para las partículas de yeso, uno blanco traslúcido, casi transparente, uno pardo y otro rojo.

Seleccionando una zona de la lámina delgada empleada para la observación mediante microscopía óptica en la que estuvieran presentes los tres tonos éstos se marcaron y se estudiaron en detalle mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con de electrones retrodispersados y microanálisis (EDAX).

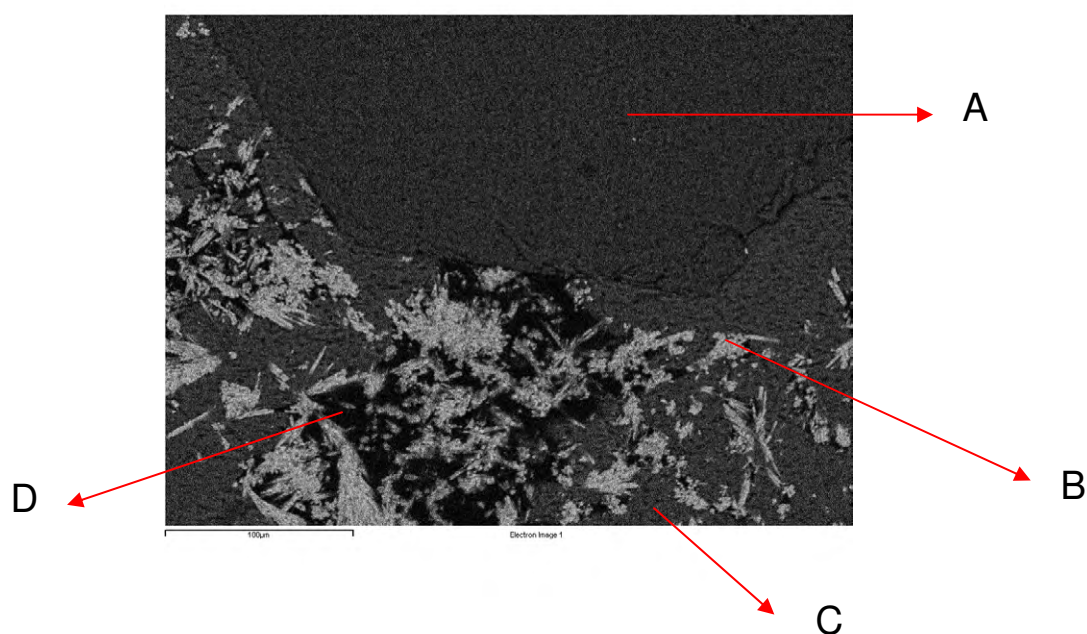


Figura 4-4. Micrografía de microscopio electrónico de barrido, con los análisis realizados.

En las imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas con electrones retrodispersados, los distintos tonos de grises de los diferentes granos minerales significa que cada uno de ellos tiene una composición química diferente. En la figura 4-4 se pueden apreciar cuatro tonos distintos, un gran cristal muy oscuro y homogéneo en la parte superior (A), que corresponde al borde de un Jacinto de Compostela (se pueden apreciar sus bordes nítidos), su morfología corresponde con lo observado en las figuras 4-2 y 4-3. El resultado del microanálisis se muestra en la figura 4-5.

A las otras tres áreas también se les efectuaron microanálisis. Se trata de la parte de yeso de la muestra, pues la composición es mayoritariamente de sulfato de calcio, según se ve en la figura 4-6. En todos ellos se encontró una cierta cantidad de estroncio (Sr), que probablemente sea una sustitución isomórfica por calcio. En la zona correspondiente a la parte blanca o transparente de la lámina delgada (zona B) se observó la existencia de Sr pero en bajas cantidades (en torno al 0,3% en peso). En la zona correspondiente a la parte parda (zona C), se halló además una cierta cantidad (0,38%) de hierro (Fe), acompañando a una menor proporción de estroncio (0,12%). En la zona de colores rojos (D), que marca la singularidad de este yeso, la cantidad de estroncio encontrada es muy alta (sobre el 20%) y el hierro llega al 1%. (ver la tabla 4-I, para el análisis comparativo).

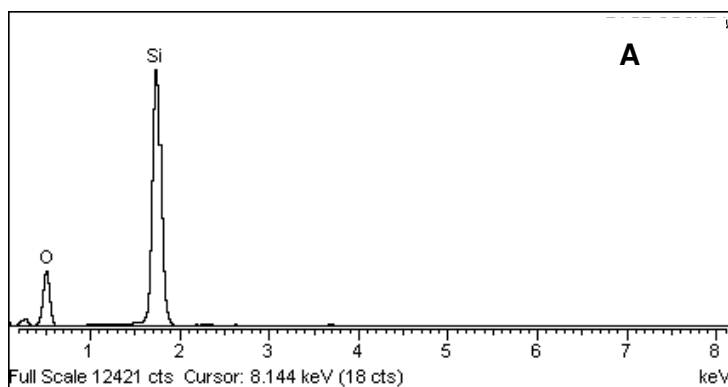


Figura 4-5. Microanálisis en la zona A de la figura 4-4, se observan las bandas del silicio (Si) y del oxígeno (O), es decir un cristal de Jacinto de Compostela.

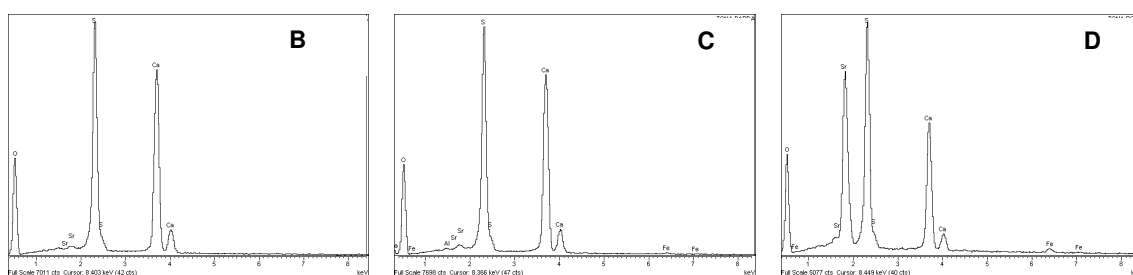


Figura 4-6. Microanálisis comparativos de las zonas B, C y D de la figura 4-4. Se puede observar la variación del contenido en de estroncio y hierro.

En la tabla 4-I se comparan los análisis de las tres zonas. Los valores están expresados en % en peso, y calculados a partir de los datos de los microanálisis.

Tabla 4-I .Comparación de los tres microanálisis a las tres zonas de diferente tonalidad apreciadas en la muestra PYR (piedra de yeso rojo).

Elemento	(B)	(C)	(D)
Oxígeno	58,26	57,21	47,46
Aluminio	-	0,12	-
Azufre	18,52	18,89	18,23
Calcio	22,92	23,24	12,99
Hierro	-	0,38	0,99
Estroncio	0,30	0,12	20,33
Totales	100	100	100

En la tabla anterior se puede observar que la presencia de aluminio en la zona C, y que la cantidad de azufre se mantiene constante en todos los casos, mientras que en la zona D (la parte más roja), el estroncio es muy abundante, disminuyendo la proporción del calcio. En esas condiciones puede entrar más hierro, hasta cerca del 1%, el cuál seguramente sea responsable del color rojo característico de este yeso.

4.1.1.2 Arcilla roja

De una muestra similar a la PYR, se extrajo por raspado una porción de impureza de textura arcillosa y color rojo pardo que fue analizada mediante el método de agregados orientados. Esta muestra se denominó Arc-1.

Toda la analítica anteriormente practicada al yeso rojo (PYR), se ha realizado sobre una lámina delgada de yeso, que no es útil para analizar las arcillas debido a la naturaleza laminar de estos materiales, ya que el análisis por EDAX, en lámina delgada resulta complicado y poco generalizable. Por eso pareció interesante tomar una muestra aislada de las impurezas arcillosas y someterla a una analítica específica¹.

Geológicamente estas arcillas pertenecen a la unidad K1 de la serie evaporítica del Keuper de la Ibérica. Estas arcillas, descritas por Ortí (1974) y por Marfil (1970), presentan una variación composicional en algunos iones, como el hierro y el magnesio.

En la figura 4-7 se recogen los difractogramas de los agregados orientados, la identificación sugiere una estructura interestratificada Illita-Esmectita y la presencia de un filosilicato tipo moscovita.

¹ Se ensayaron las muestras Arc-1 y Arc-2 por el método de agregados orientados y los ensayos de composición química por EDAX fueron realizados sólo a la muestra Arc-2 dado que en la bibliografía no se mostraba variación composicional salvo en el contenido en hierro, lo cual explica la variación cromática.

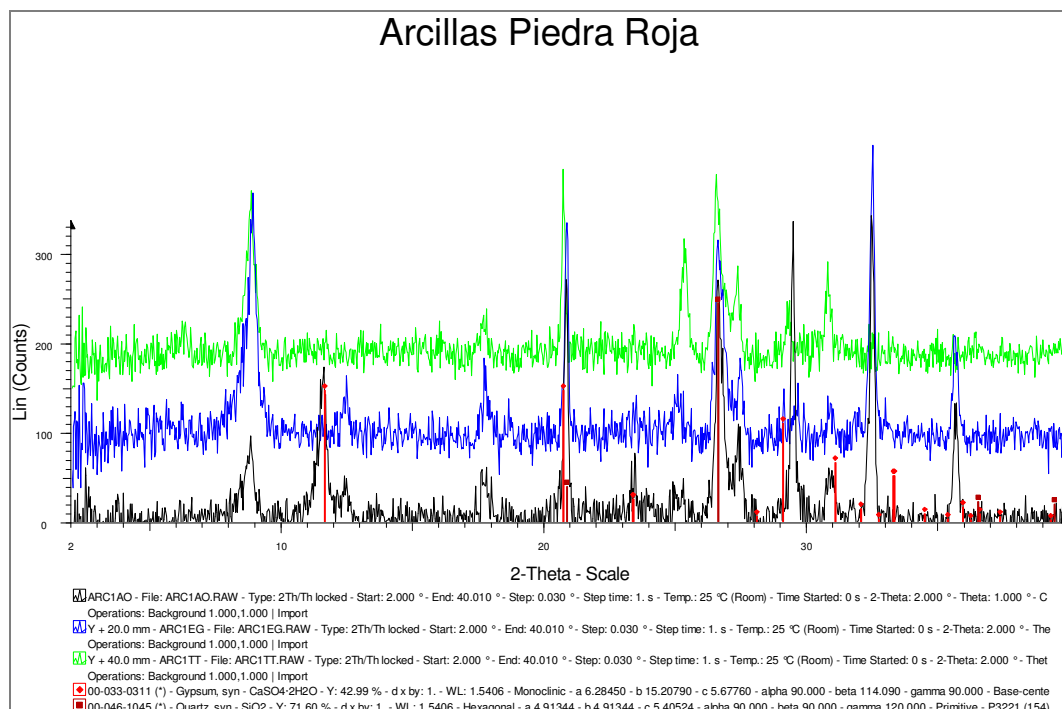


Figura 4-7. Agregados orientados de Arc-1. El diagrama negro corresponde al agregado orientado, el verde al tratamiento térmico y el azul al tratamiento con etil englicol.

4.1.1.3 Piedra de yeso gris (PYG)

Para estudiar las piedras de yeso gris, empleadas en la elaboración del yeso de Albarracín, se escogió una muestra significativa, en la que estaban presentes las diferentes texturas observables en campo.

En general se trata de una piedra de yeso con intercalaciones arcillosas y con una cantidad de sílice indeterminada y amorfa. Este resultado se ha obtenido de cotejar todos los análisis, ya que en la difracción de rayos x tan sólo se identifica el yeso como componente principal (Figura 4-8). Las arcillas tienen baja cristalinidad y no aparecen reflexiones en los difractogramas, del mismo modo que no lo hace la sílice amorfa. La presencia de arcillas es evidente (de visu), y la sílice la encontramos en el estudio de microscopía electrónica de barrido fundamentalmente (ver más adelante).

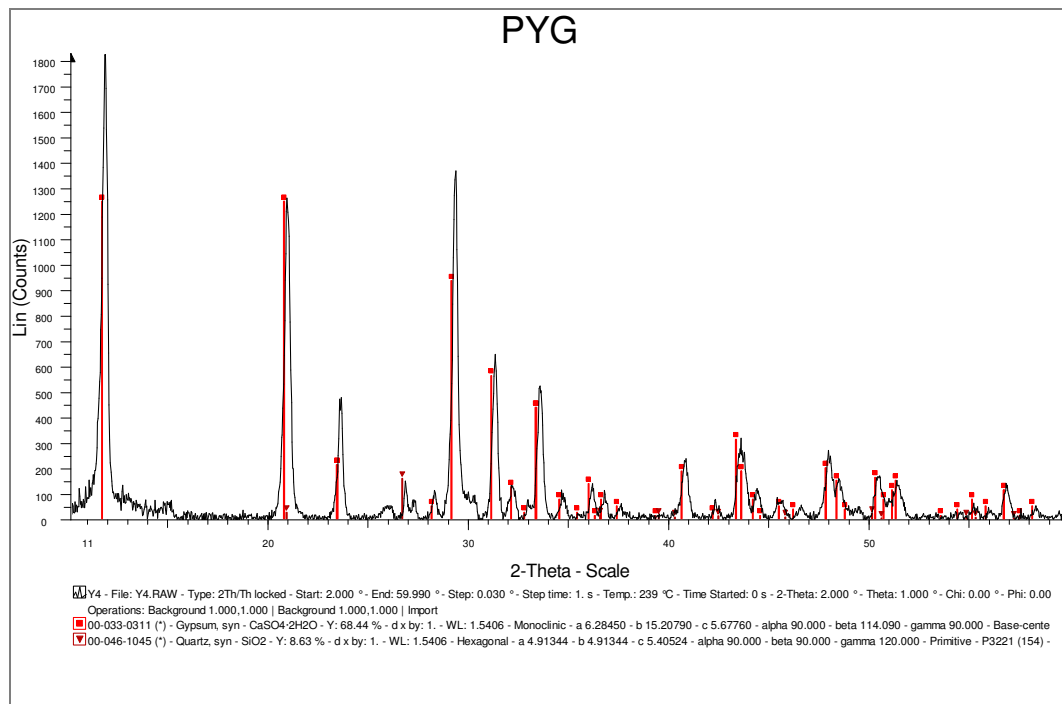


Figura 4-8. Difractograma de la muestra PYG, en rojo se marcan las reflexiones correspondientes al yeso.

La muestra PYG, de visu, es una roca bandeada, de tonos grises, con tres zonas diferenciadas que fueron analizadas, además de una gran masa arcillosa que se estudió aparte. Las tres zonas corresponden a yeso con texturas producidas por diferentes ambientes genéticos. La zona 1 tiene una textura microcristalina (Figura 4-9), la zona 2 tiene textura laminar y la zona 3 es un área con intercalaciones yeso-arcilla.

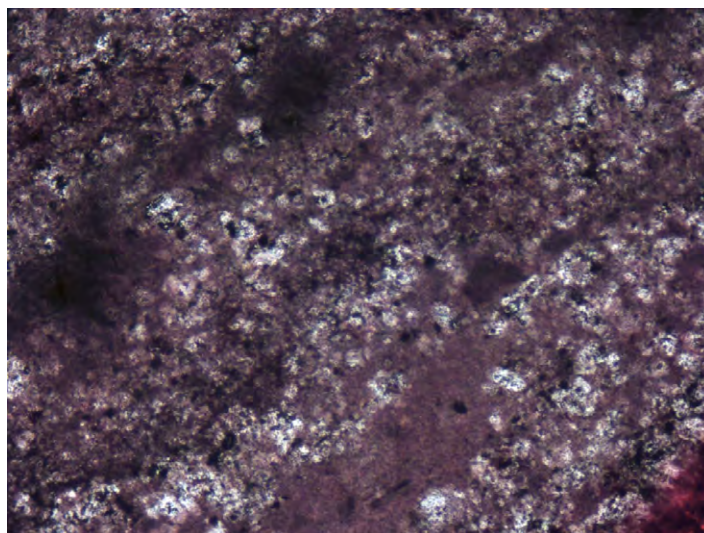


Figura 4-9. Micrografía con nícoles paralelos de la zona 1 (textura microcristalina) de la muestra PYG. 40 aumentos.

La zona 1 se trata de una superficie tapizada por pequeños cristales de yeso, acompañado de unas bandas de un material amorfo, probablemente sílice, tanto por su aspecto como por que se encuentran algunos cristales de cuarzo bien formado, como el que muestra en su centro la micrografía de la figura 4-10.

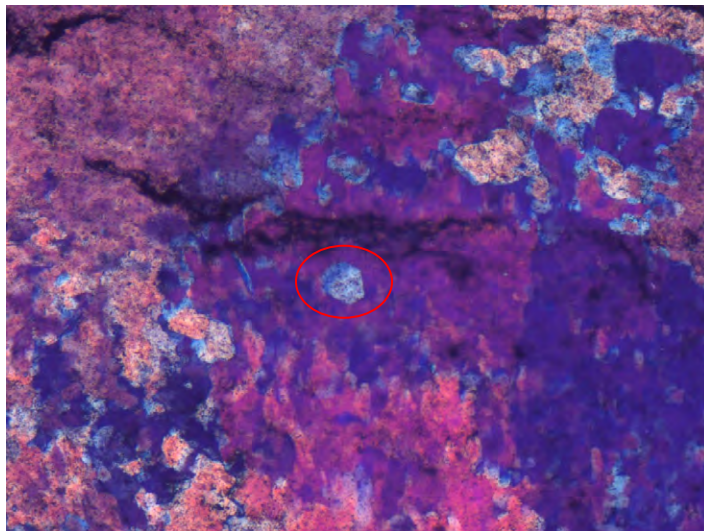


Figura 4-10. Micrografía de detalle de la zona 1 de la muestra PYG, en la que se observa en su centro (círculo rojo), un cristal de cuarzo (Jacinto de Compostela).

Para poder estudiar mejor estas bandas de aspecto amorfo en el microscopio de polarización se marcó la zona en la lámina delgada y se estudió mediante microscopía electrónica de barrido con microanálisis, determinándose la presencia fundamentalmente de sílice, aunque también están presentes elementos correspondientes a pequeñas impurezas arcillosas (figuras 4-11 y siguientes).

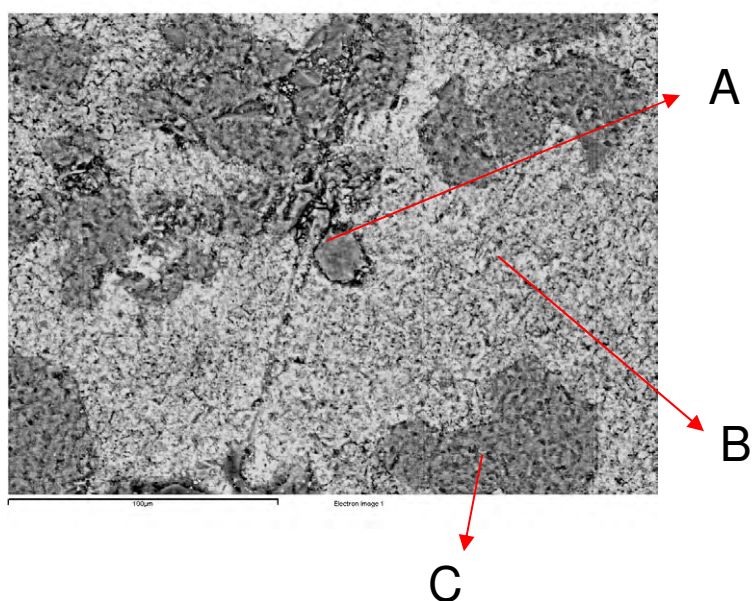


Figura 4-11. Micrografía MEB con electrones retrodispersados, de la zona 1 de la muestra PYG, corresponde con lo observado mediante MOP (figura 4-10), se han realizado análisis puntuales en el cristal central (A) y en la zona B y C.

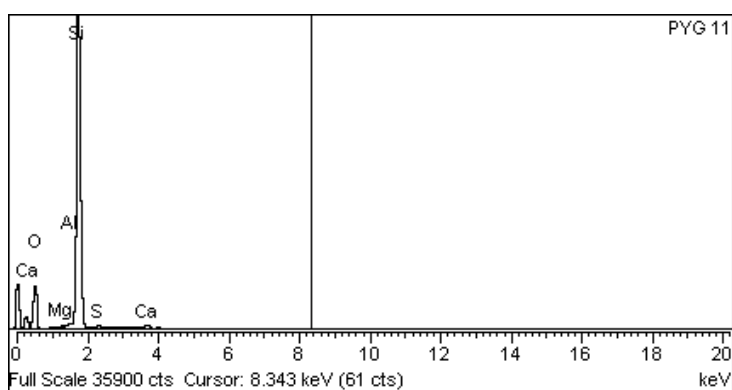


Figura 4-12. Microanálisis puntual por EDAX, efectuado en el cristal A de la figura 4-11.

Se identifica una gran cantidad de silicio (quedan restos de otros elementos como Ca, Al, Mg y S, sobre todo trazas del yeso que rodea al cristal). Con este análisis y con el aspecto observado, se puede decir que se trata de un cuarzo del tipo Jacinto de Compostela, de pequeño tamaño y aislado. Su escasa abundancia hace que no sea detectado mediante difracción de rayos x (figura 4-8).

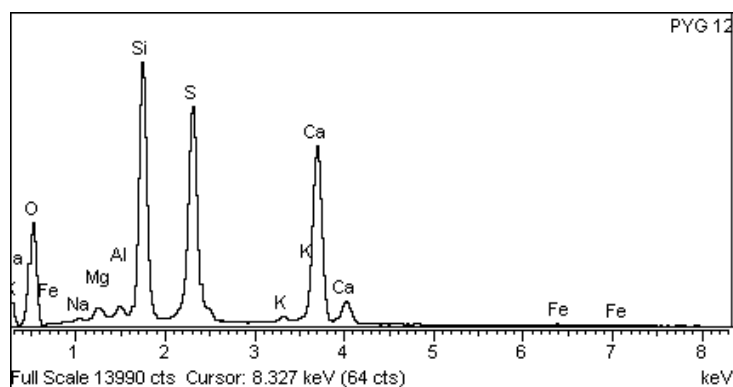


Figura 4-13. Microanálisis EDAX, del área B de la figura 4-11. Se observan los picos de S y Ca correspondientes al yeso y los picos de Si, Al, Mg, K, Na y Fe que corresponden a la composición de las arcillas y a de la sílice pseudo cristalina.

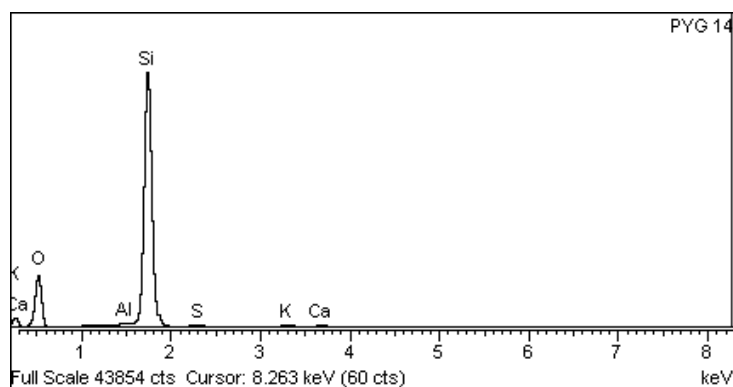


Figura 4-14. Microanálisis EDAX del área (C) de la figura 4-11. Se observa la presencia del pico de Si propio de una composición de sílice fundamentalmente.

De los análisis realizados mediante EDAX se desprende que las grandes masas amorfas observadas por microscopía de polarización (figuras 4-9 y 4-10) y por microscopía electrónica de barrido (figura 4-11), son de sílice amorfa, en una cantidad relativamente significativa.

En la figura 4-15 se observa la relación entre la sílice y el yeso en esta zona.

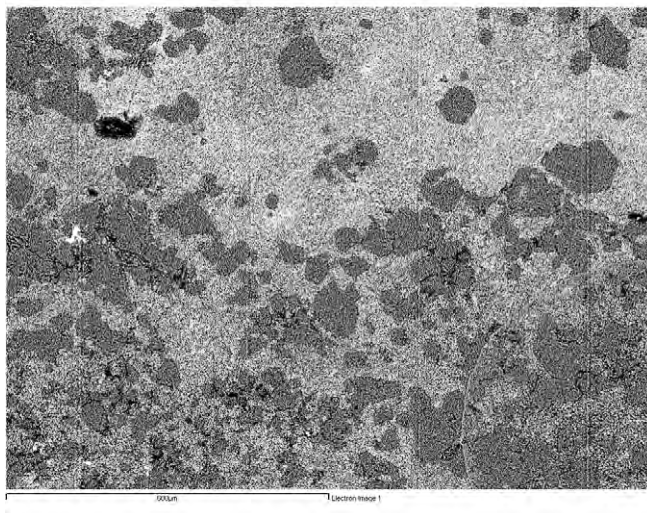


Figura 4-15. Micrografía MEB con electrones retrodispersados en la que se observa la relación de yeso (gris claro) frente a sílice (gris oscuro).

La zona 2 de la muestra PYG, es un área de textura laminar y color uniforme gris verdoso oscuro (Figura 4-16).

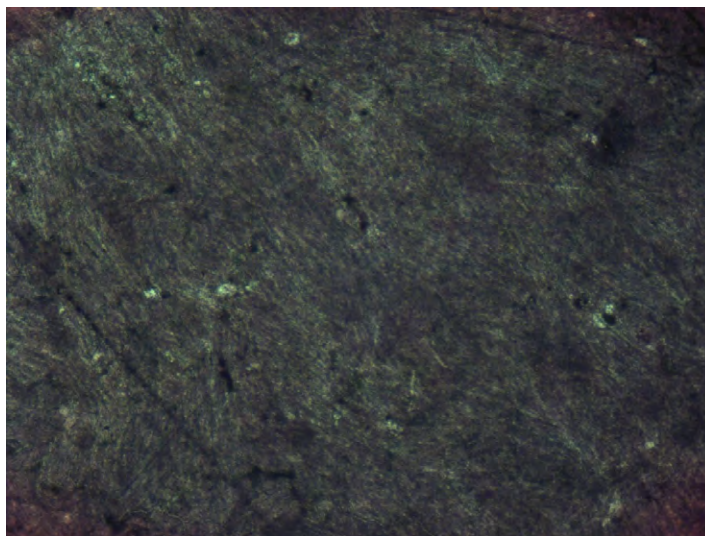


Figura 4-16. Micrografía con nícoles paralelos de la zona 2 (textura laminar), de la muestra PYG. 40 aumentos.

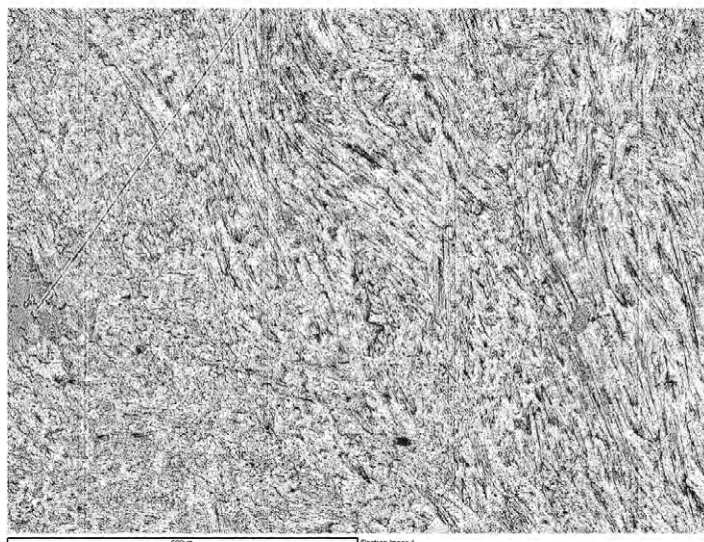


Figura 4-17. Micrografía MEB con electrones retrodispersados del área observada en la figura 4-16.

En un análisis EDAX general en esta área se distinguen los elementos propios de las composiciones de yeso y de arcilla. El yeso es la fase cristalina principal si comparamos el contenido de azufre (en torno al 19,2%) frente al de silicio (alrededor de 8,6%). Pese a ello la presencia arcillosa es muy significativa.

En algún caso en un estudio de detalle se observan cristales de sílice bien cristalizados, como en la zona 1. En este caso se invierten las proporciones, en la zona 2 la arcilla predomina sobre la sílice.

Los análisis realizados en esta zona (A y B) se muestran en la figura 4-18 y se recogen en las figuras 4-19 y 4-20.

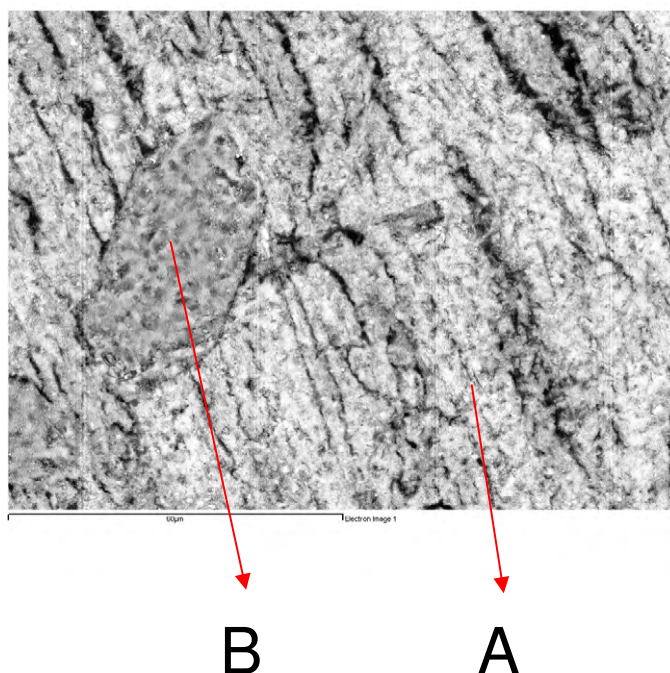


Figura 4-18. Micrografía MEB de detalle del área estudiada en la figura 4-17, se observa un cristal bien formado (B). Se recogen análisis de los puntos A y B.

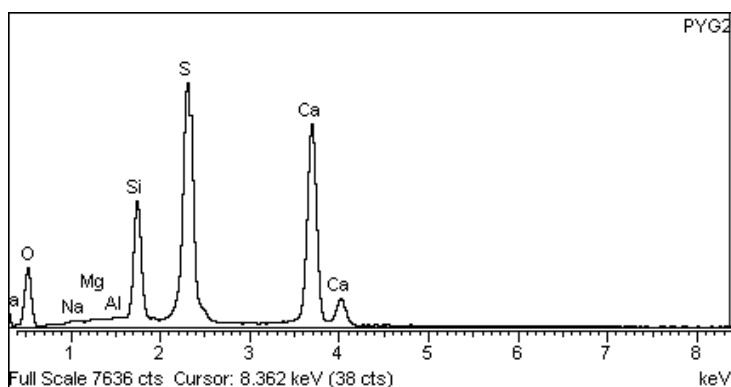


Figura 4-19. Microanálisis EDAX, del área A de la figura 4-18. Se puede observar como están representados en el análisis los componentes del yeso (S, Ca y O) y los de las arcillas (Si, Al, O, Mg y Na).

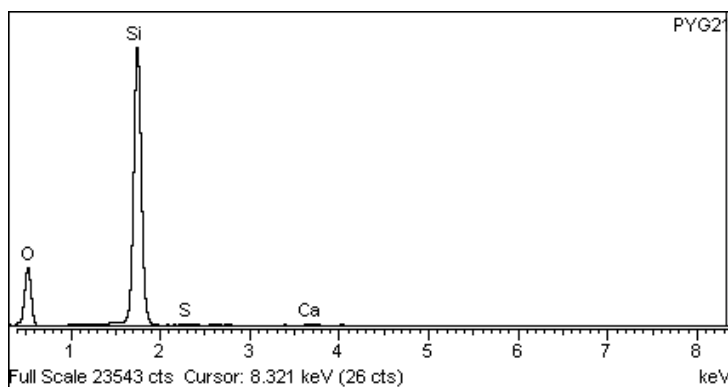


Figura 4-20. Microanálisis EDAX del cristal B de la figura 4-18. Se trata de un cristal de cuarzo, Jacinto de Compostela, por su hábito. Hay algunas trazas de calcio y azufre pertenecientes al fondo de yeso de la preparación microscópica.

En la zona 3, las arcillas aparecen en amplias bandas intercaladas con el yeso, siendo perceptibles de visu y a escala microscópica apreciándose con nitidez tanto en la observación realizada en microscopía óptica (Figura 4-21) como en microscopía electrónica de barrido (Figura 4-22).



Figura 4-21. Micrografía con nícoles paralelos de la zona 3 (textura bandeada yeso-arcilla), en la que se aprecian las bandas de arcilla de color marrón oscuro, junto con una zona de predominancia de yesos con impurezas (marrón claro). 40 aumentos.

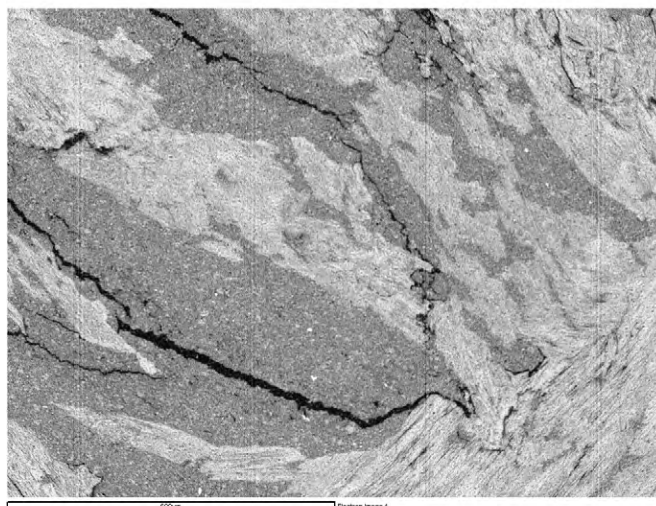


Figura 4-22. Micrografía MEB con electrones retrodispersados de la zona 3 de la muestra PYG.

En la figura 4-23 se muestran las zonas donde se ha realizado microanálisis puntuales: Estas zona son A y B y los resultados se recogen en las figuras 4-24 y 4-25 respectivamente.

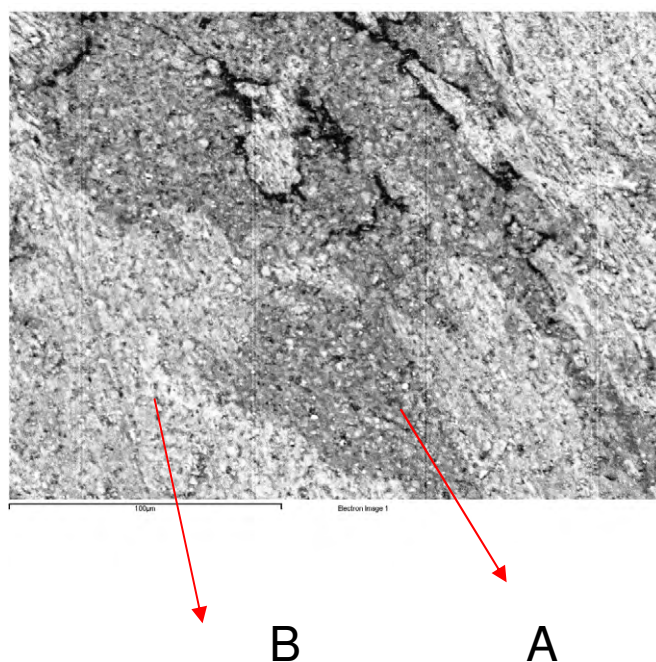


Figura 4-23. Micrografía MEB de detalle, en la que se muestran los puntos en los que se realizó microanálisis. La zona A, está formada fundamentalmente por arcillas, y la zona B, de yesos con impurezas arcillosas.

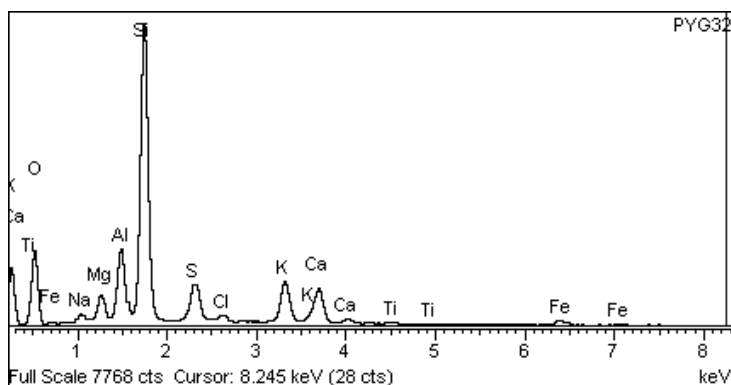


Figura 4-24. Microanálisis EDAX de la zona A de la figura 4-23. Se observan los picos de Si, Al, Mg, K, Na, Fe y Ti que formarían parte de la composición de arcillas. También se observan los picos de S y Ca, propios del yeso).

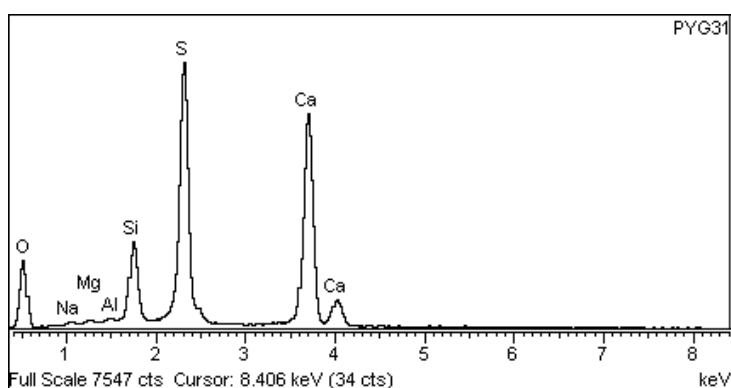


Figura 4-25. Microanálisis EDAX de la zona B de la figura 4-23. Se recoge un análisis que muestra yeso (S, O y Ca) con impurezas arcillosas (Si, Al, O, Mg y Na).

En resumen la piedra de yeso gris, es una roca compleja compuesta por varios estratos correspondientes a episodios evaporíticos de la serie K1 del Keuper. En la muestra PYG se observan estos episodios con texturas bandeadas y composiciones diferentes. El contenido en sílice y arcillas es muy elevado, en algunas zonas prácticamente sólo se distinguen bandas de una arcilla magnésica. La sílice se presenta como amorfa en la mayoría de los casos, aunque al microscopio se han podido observar algunos cristales de Jacintos de Compostela.

En toda la muestra tanto la arcilla como la sílice está íntimamente ligada al yeso, formando intercalaciones continuas que lo rodean, ya sea en forma de microcristales de yeso (zona 1, figura 4-15), o en forma de bandeo regular de mayor o menor espesor y contenidos variables de sílice y arcillas. Otras zonas tienen un contenido en sílice mayor y bandas estrechas (zona 2, figura 4-17) o al contrario (zona 3, figura 4-22) donde esta relación es inversa.

4.1.1.4 Arcilla gris

De una roca similar a la muestra PYG se extrajo por raspado con bisturí, una muestra de material arcilloso de color gris oscuro, denominado Arc-2, que fue analizado por difracción de rayos x, siguiendo el método de los agregados orientados.

El resultado mostró un conjunto de diagramas de difícil interpretación, al igual que en la muestra Arc-1 (arcilla de la piedra de yeso rojo).

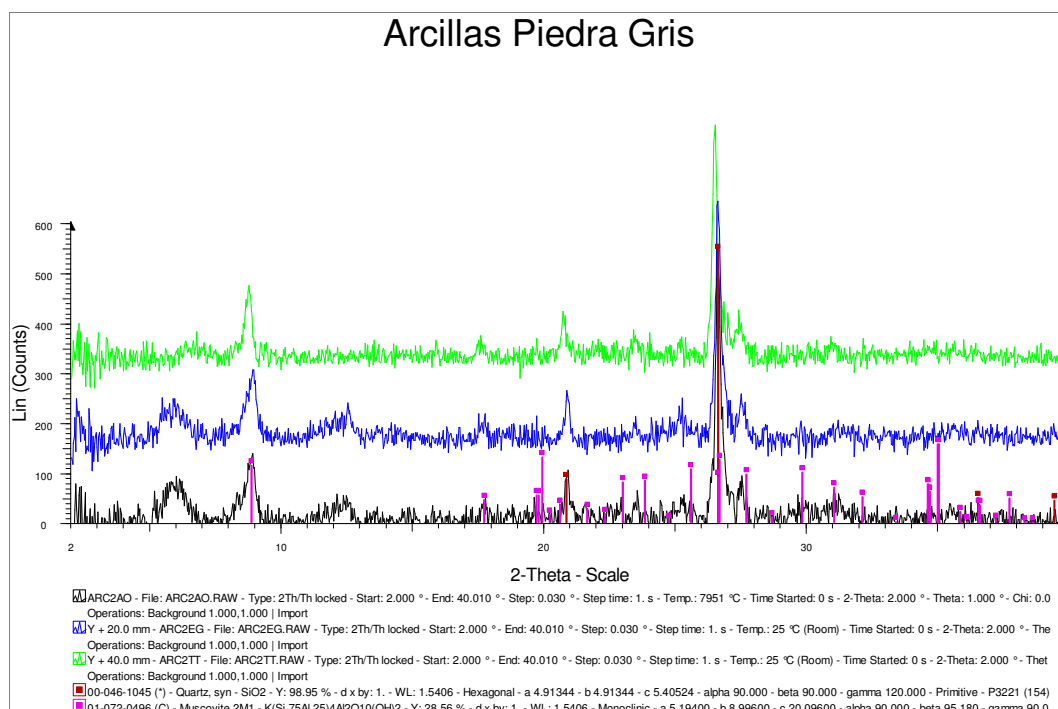


Figura 4-26. Serie comparativa de difractogramas de la muestra Arc-2. Agregados orientados (negro), tratamiento térmico (azul) y tratamiento con etil englicol (verde).

La morfología de la muestra ha sido estudiada mediante MEB (Figura 4-27), realizándose micromicroanálisis EDAX, para conocer la composición química de la muestra, que resultó tener un contenido elevado en magnesio. Se realizaron tres análisis químicos en puntos diferentes para poder establecer una composición química general (Figura 4-28 y Tabla 4-II).

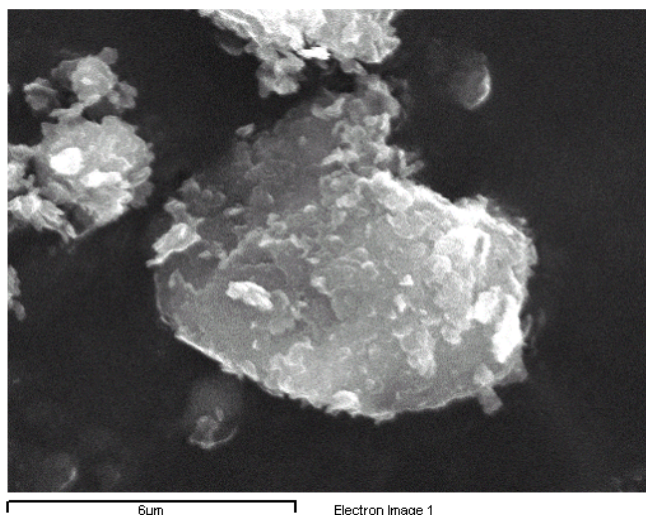


Figura 4-27. Micrografía MEB de una partícula de la muestra Arc-2, sobre la que se realizó un análisis EDAX. Se puede observar la textura arcillosa en la superficie del grano en la imagen.

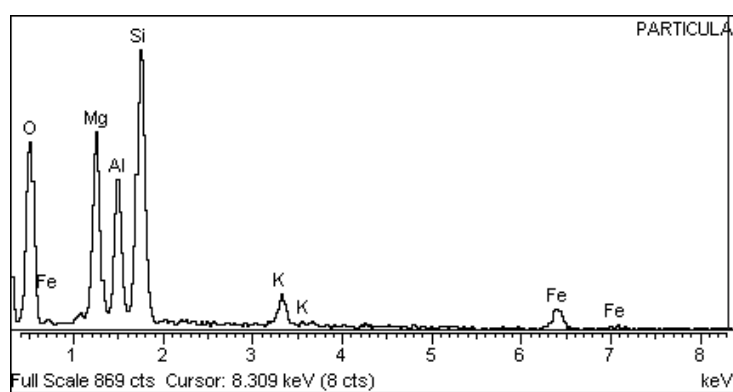


Figura 4-28. Microanálisis EDAX de la partícula mostrada en la figura 67. El contenido en magnesio es elevado, también se registra potasio, hierro, silicio, aluminio y oxígeno.

Tabla 4-II Análisis químico practicados por EDAX a la muestra Arc-2.

Elemento	Arc-2 (a)	Arc-2 (b)	Arc-3 (c)
Oxígeno	63,15	62,03	61,03
Sodio	1,39	1,20	1,11
Magnesio	10,02	10,25	10,56
Aluminio	5,75	6,33	6,51
Silicio	12,37	12,70	13,24
Azufre	1,88	1,97	1,75
Potasio	1,03	0,93	1,27
Calcio	1,30	1,23	1,34
Hierro	3,12	3,36	3,19
<i>Totales</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

De los datos analíticos realizados a la muestra Arc-2 y recogidos en la tabla 4-II, el dato más significativo es el elevado contenido en magnesio para una arcilla.

Desde el punto de vista estructural, sin embargo, la generalización del tipo de arcilla que acompañan a las piedras de yeso en general, es muy complicada².

4.1.2 Yesos cocidos

Se han estudiado los dos productos comercializados en Albarracín como yesos artesanales. Estos materiales se fabrican en horno tradicional, y tras su cocción se muelen obteniéndose un producto en polvo de granulometría homogénea.

4.1.2.1 Yeso Rojo Cocido (YRC)

Se trata de un yeso fabricado mediante la calcinación de piedras de yeso rojo como la muestra PYR estudiada anteriormente.

De un saco de este material se extrajo una muestra que ha sido analizada mediante las técnicas instrumentales descritas en el capítulo de Metodología.

² En la bibliografía especializada sobre el Keuper español (Marfil, 1970 y Ortí, 1974), se nombran una gran cantidad de tipos distintos de arcillas identificadas en la zona de estudio (Equivalente a la serie K1 de Ortí).

El componente principal de este producto determinado mediante DRX es la anhidrita, acompañada de cuarzo y arcillas.

Todos sus componentes se encuentran en la muestra con diferente tamaño de grano y distinto grado de cocción, debido al proceso tradicional de fabricación.

Como se puede apreciar en el diagrama de DRX recogido en la figura 4-29 no hay apenas reflexiones del semihidrato, lo que indica que toda la muestra ha sufrido un tratamiento térmico mínimo equivalente a la temperatura de transformación de la anhidrita II, ortorómbica (ya que la anhidrita III, hexagonal, es inestable y se transforma en semihidrato en condiciones ambientales).

Las anhidritas tienen tamaños de grano muy heterogéneos y en las arcillas es notable la diferencia textural según se hayan visto más o menos expuestas al calor (Figura 4-30).

El punto de transformación exacto resulta difícil de determinar en este sistema, dada la abundancia de fases que pueden afectar a la temperatura de esta transformación, especialmente el hierro de las arcillas y la sílice del cuarzo.

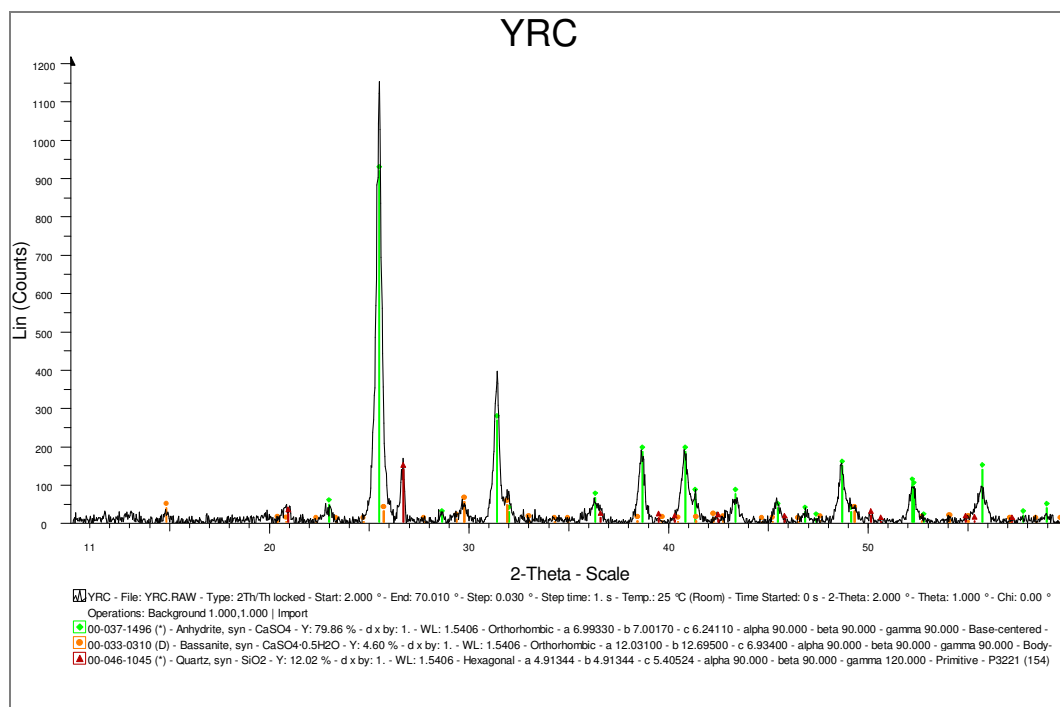


Figura 4-29. Difractograma de la muestra YRC, en la que se marcan en verde las reflexiones correspondientes a la anhidrita, y en marrón las del cuarzo.

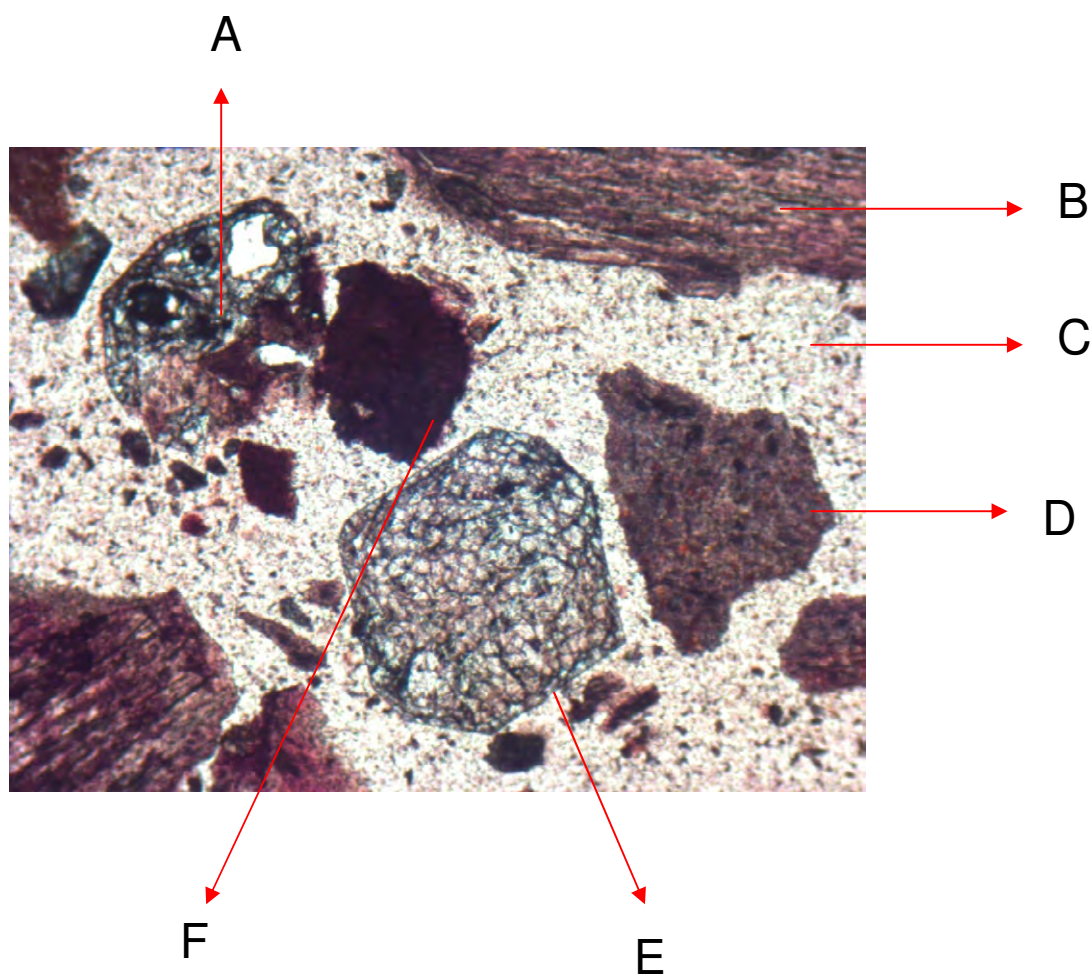


Figura 4-30. Micrografía obtenida con nicoles paralelos de la muestra YRC (yeso rojo cocido), en la que se pueden apreciar los tamaños de grano variables y otras diferencias texturales. Las fases identificadas son: B y C son anhidritas, D y F arcillas y A y E son cuarzos ideomorfos. 40 aumentos.

La anhidrita es el componente mayoritario, y tiene o bien cristales muy grandes (cristal B en la figura 4-30), o muy pequeños como los de la matriz de la (C en la figura 4-30).

El cuarzo y las arcillas se muestran con distintas texturas, fruto de la diferente cocción y la homogeneización posterior en la molienda y ensacado del producto. Se puede apreciar en la figura 4-30 cómo se corroen los bordes del grano de cuarzo A y se mantienen inalterados en cambio en el cristal E. Del mismo modo, en el caso de las arcillas, F parece no haber sufrido cambios térmicos, mientras que C sí que muestra una superficie rugosa propia de la alteración producida por efecto de la temperatura.

En microscopía electrónica de barrido se puede apreciar igualmente la diferencia textural en las arcillas (Figura 4-31).

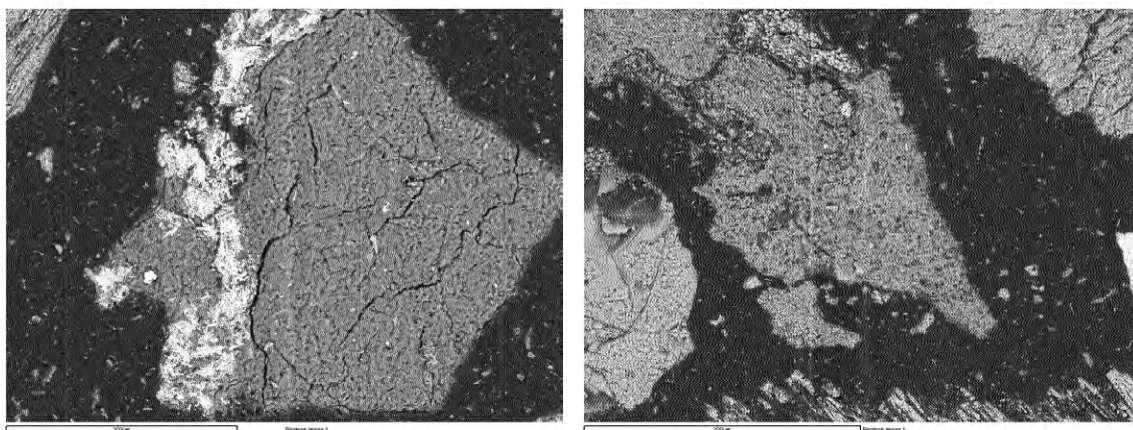


Figura 4-31. Micrografías realizadas en dos zonas de la muestra YRC mostrando dos granos de minerales arcillosos con diferente texturas.

La imagen de la izquierda en la figura 4-31 muestra minerales arcillosos sin sufrir transformación textural, están acompañados de una cierta cantidad de anhidrita (zonas blancas de la imagen), mientras que en la imagen de la derecha, se aprecia una mayor alteración en el grano central.

En la composición química en cambio no hay cambios significativos (Tabla 4-III), salvo un enriquecimiento en calcio del grano de la imagen izquierda (Figura 4-31) debido a la presencia de anhidrita. El contenido en magnesio de los minerales arcillosos sigue siendo elevado (en torno al 20%).

Tabla 4-III Análisis químicos realizados por EDAX en las partículas de la figura 4-31.

Elemento	Arcilla sin afección térmica (F)	Arcilla afectada térmicamente (C)
Oxígeno	44,78	58,84
Magnesio	19,10	20,9
Aluminio	7,30	8,44
Silicio	19,00	19,92
Azufre	0,60	-
Potasio	0,80	1,31
Calcio	5,27	0,59
Hierro	3,15	4,43
<i>Totales</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

4.1.2.2 Yeso Blanco Cocido (YBC)

El yeso artesano blanco de Albarracín es un producto que se fabrica empleando en el horno conjuntamente piedras de yeso rojo y piedras de yeso gris. Al terminar la cocción todo el material se muele hasta convertirlo en un polvo de granulometría continua, se mezcla y se homogeneiza.

Al cocer las piedras, el yeso se transforma por completo en anhidrita, como se observe en el diagrama de rayos x de la figura 4-32. Los minerales arcillosos y el cuarzo que acompañan al yeso no se ven reflejadas en el diagrama. La muestra empleada para el análisis se denominó YBC.

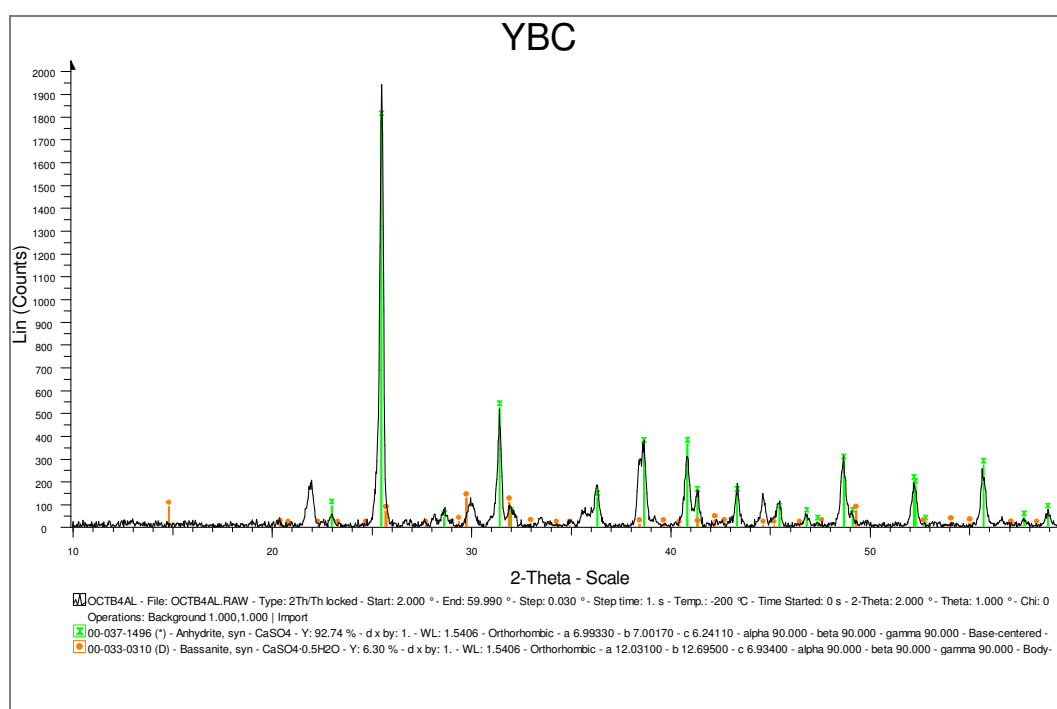


Figura 4-32. Difractograma de la muestra YBC (yeso blanco cocido), están marcadas las reflexiones propias de la anhidrita, en naranja están indicadas las reflexiones propias del semihidrato.

Las figuras 4-33 y 4-34 son imágenes de microscopía óptica en las que se muestra anhidritas de diferentes tamaños de grano (A y C) y minerales arcillosos con diferentes texturas (A).

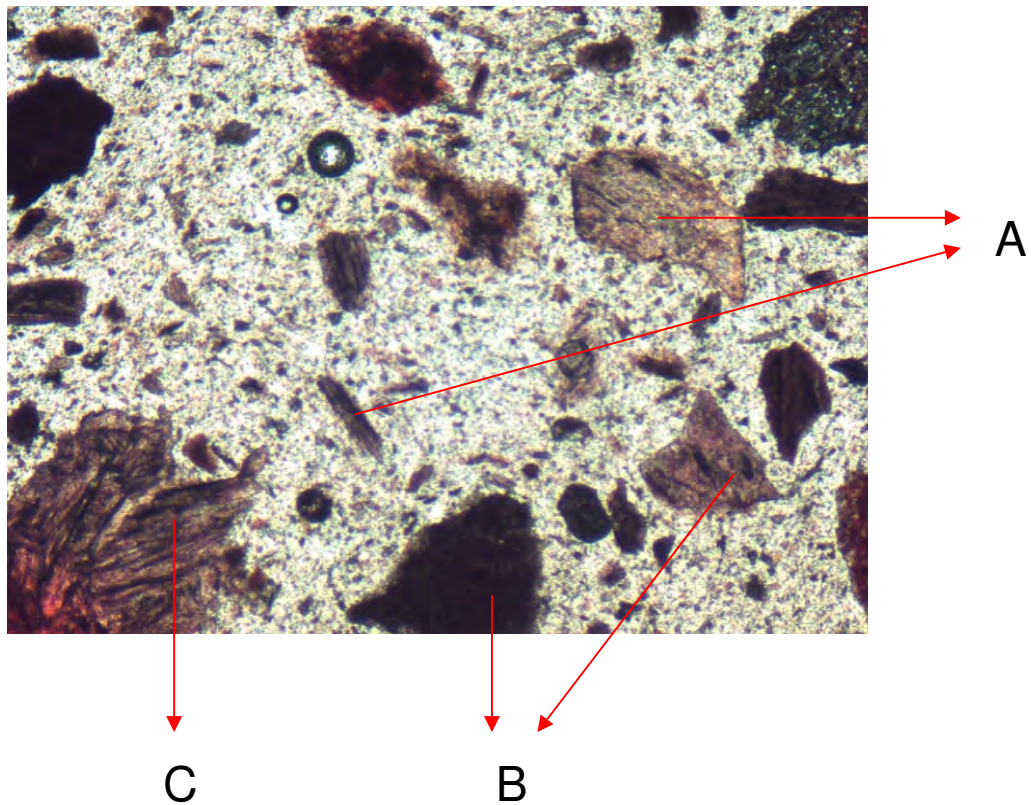


Figura 4-33. Micrografía MOP con nícoles paralelos de la muestra YBC. Anhidrita con diferente tamaño de grano (A y C) y arcillas con texturas diferentes (B). El aspecto general es moteado debido al tipo de preparación microscópica, en la que el polvo de yeso es fijado a una lámina con resina, que da el tono amarillo verdoso de fondo. 40 aumentos.

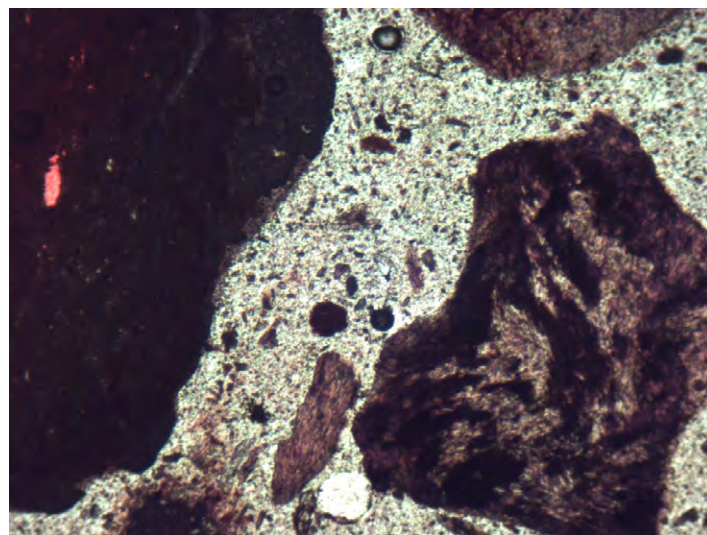


Figura 4-34. Detalle tomado con nícoles paralelos de la figura anterior, en la que se muestran los dos aspectos texturales principales de las arcillas. 100 aumentos.

Mediante microscopía electrónica de barrido se observa que la anhidrita se presenta como pequeños cristales sobre un cristal de yeso relicto (Figura 4-35).

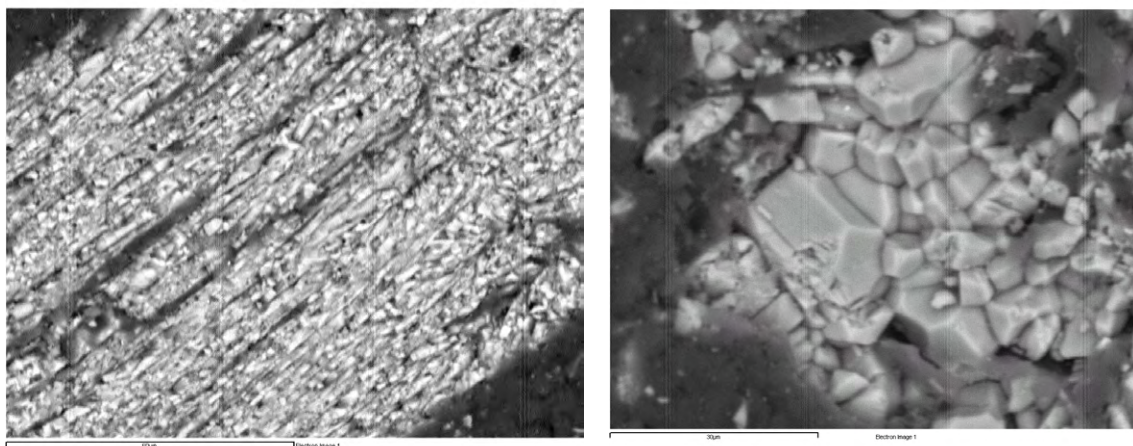


Figura 4-35. Micrografías MEB de una masa de cristales de anhidrita. La imagen de la derecha es un detalle de la de la izquierda.

En ocasiones se pueden obtener secciones seudo hexagonales de un antiguo cristal de yeso, en las que se puede apreciar cómo tras la cocción ha sido convertido en un haz de cristales de anhidrita (Figura 4-36). En otras ocasiones la anhidrita y las fases silicatadas están intercaladas, incluso en un mismo grano (Figuras 4-37, 4-38 y 4-39).

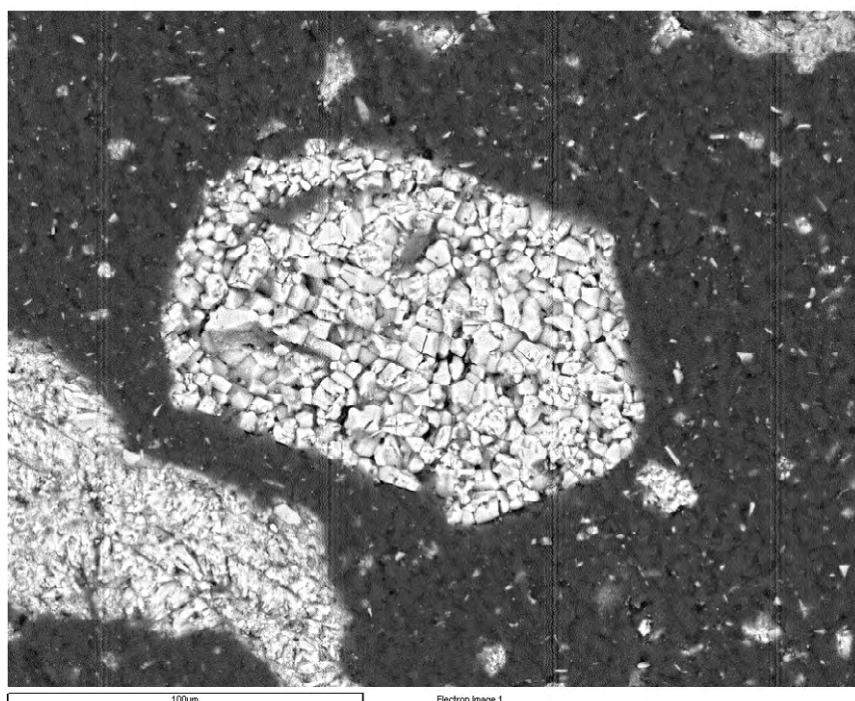


Figura 4-36. Micrografía MEB. Agregado policristalino de anhidritas.

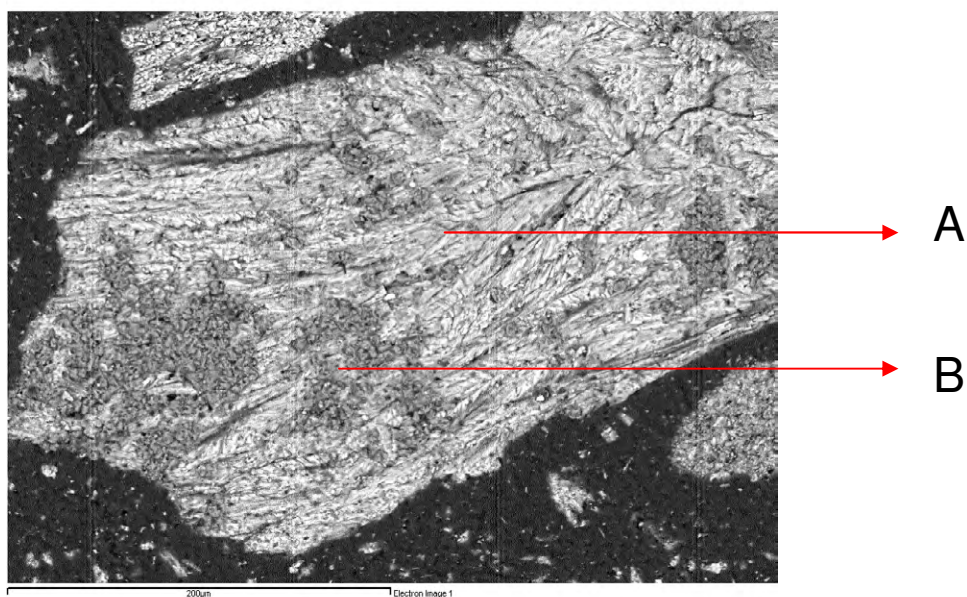


Figura 4-37. Micrografía MEB de una masa compuesta por bandas de cristales de anhidrita (A), junto a zonas de silicatos con alto contenido en magnesio (B) según se muestra en el análisis EDAX, mostrado en la figura 4-38.

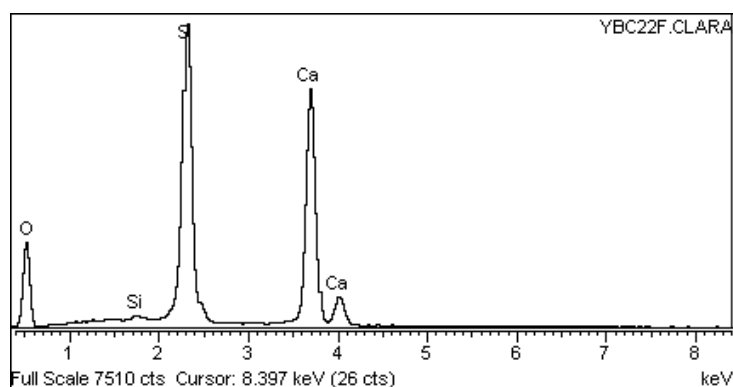


Figura 4-38. Microanálisis EDAX en la zona A en la figura 4-37.

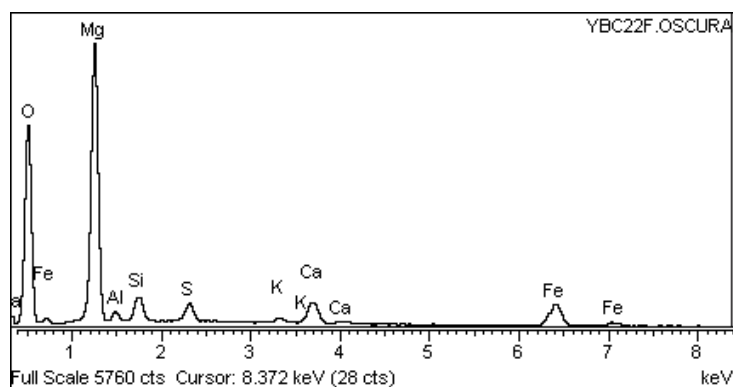


Figura 4-39. Microanálisis EDAX del punto B.

En el espectro anterior se observa cómo el magnesio se ha concentrado en esa zona, lo que puede indicar cierta movilidad de este elemento a alta temperatura

La textura que presentan los minerales silicatados con alto contenido en magnesio es muy abigarrada. Un ejemplo de esta textura a diferentes aumentos se observa en las figuras 4-40 y 4-41.

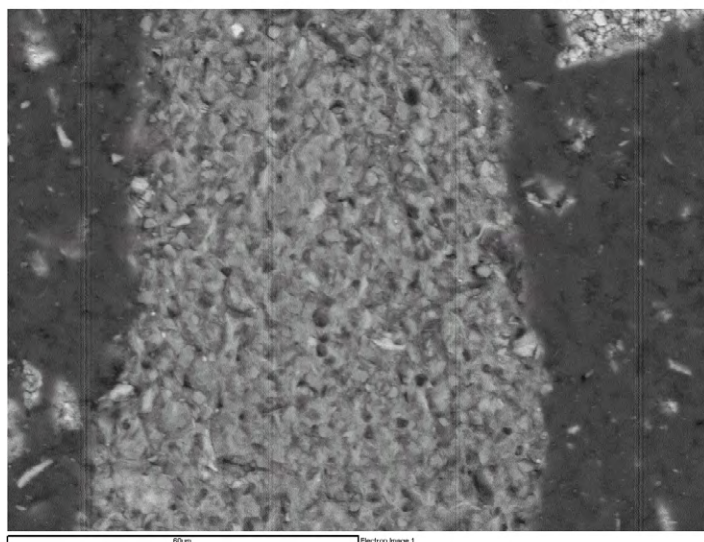


Figura 4-40. Micrografía MEB de una zona silicatada de textura abigarrada en la muestra YBC.

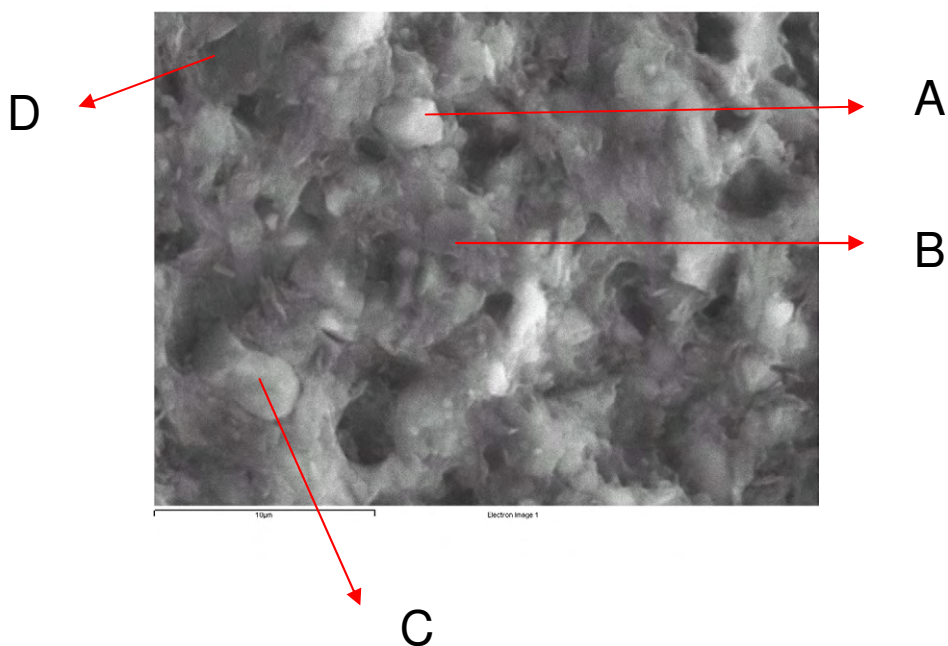


Figura 4-41. Micrografía MEB a mayor aumento de la zona central de la figura 4-40. Se realizaron microanálisis en los cuatro puntos marcados con A, B, C y D.

En las imágenes anteriores (sobre todo en la figura 4-41), se puede observar una textura pseudocristalina, irregular y granuda, que se opone al aspecto superficial de las arcillas (laminar y liso), que recuerda a la del gel CSH del cemento Portland.

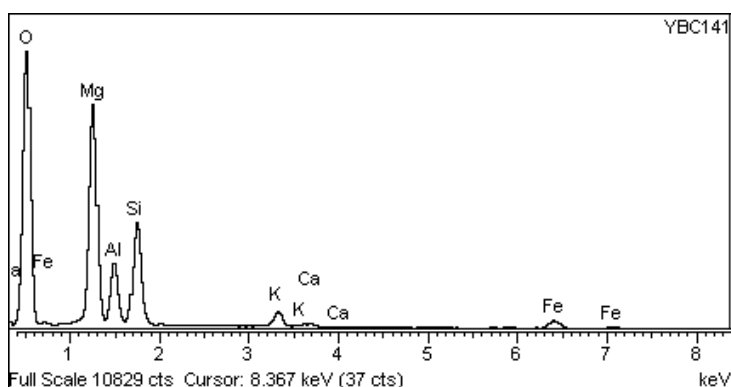


Figura 4-42. Microanálisis en el punto A de la figura 4-41, se trata de un silicato magnésico-alumínico, con calcio, hierro y potasio.

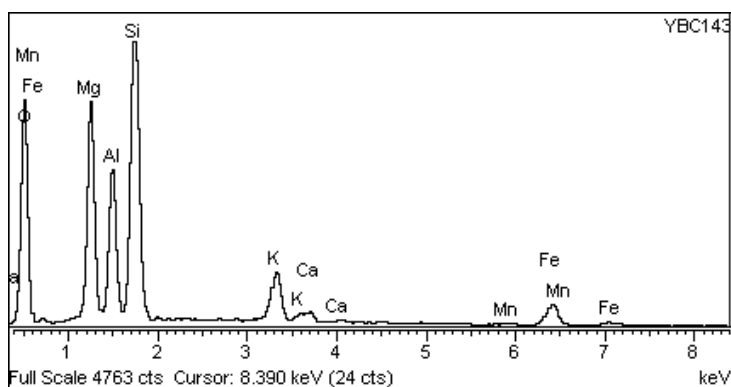


Figura 4-43. Microanálisis en el punto B de la figura 4-41. Se trata de un grano de sílice inmerso en una matriz de arcilla activada térmicamente. Se aprecia la presencia manganeso.

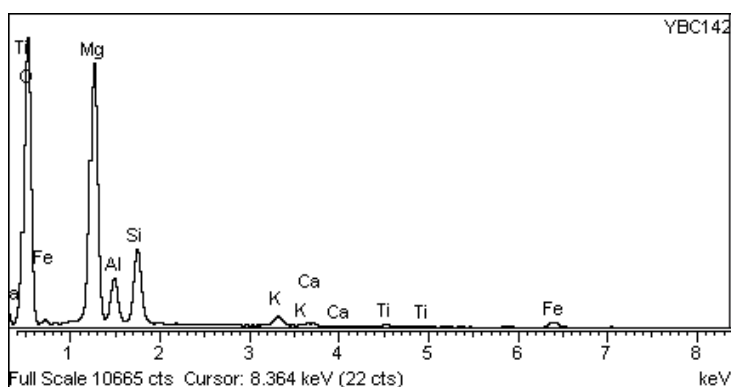


Figura 4-44. Microanálisis en el punto C de la figura 4-41. Se muestra un silicato especialmente rico en magnesio.

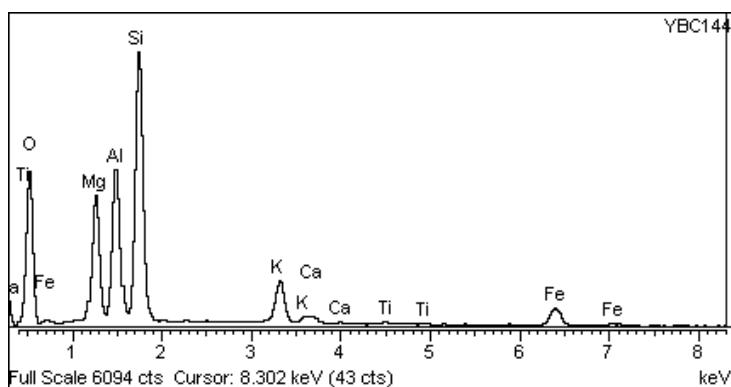


Figura 4-45. Microanálisis en el punto D de la figura 4-41. Se trata de cuarzo sobre una matriz de silicato aluminico-magnésico. En este caso el contenido en aluminio es superior al contenido en magnesio.

Según se ha visto en esta serie de análisis (figuras 4-42 a 4-45), en una zona relativamente pequeña de una masa de silicatos de alta temperatura, éstos presentan composiciones químicas en las que las proporciones entre sus elementos principales son muy variables y se observa la presencia o ausencia de determinados iones según la partícula, o incluso la zona de la partícula analizada.

Como la variación composicional era muy alta, se realizaron cuatro análisis más sobre otra área de similares características a las anteriores (tabla 4-IV). Es decir un análisis general sobre la masa de la figura 4-40, cuatro sobre la masa de la figura 4-41 y cuatro más en distintos puntos de la figura 4-46.

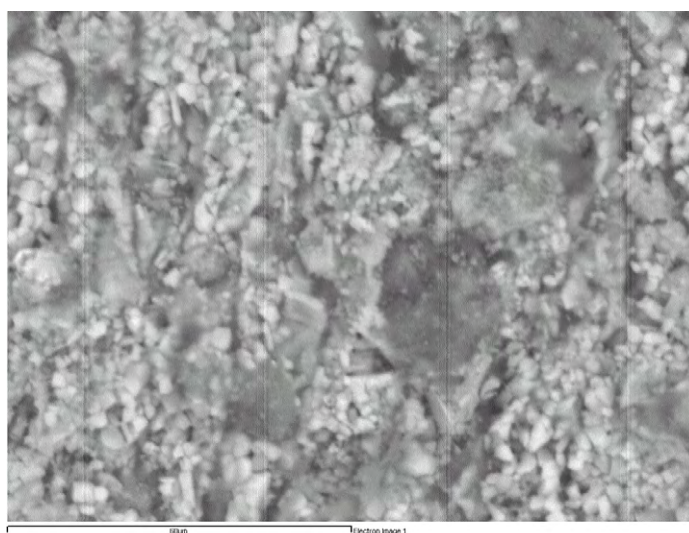


Figura 4-46. Zona de composición silicatada de la muestra YBC, de similares características a las de la figura 4-41, en la que se han realizado 4 análisis por EDAX en distintos puntos.

Los resultados de los microanálisis se recogen en la tabla 4-IV.

Tabla 4-IV Análisis por EDAX realizados en las figuras 4-40 (I), 4-41 (II, III, IV, V) y 4-46 (VI, VII, VIII, IX). Datos en % en peso.

Elemento	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Oxígeno	48,71	59,38	44,28	58,45	47,99	53,71	35,62	48,72	52,91
Magnesio	13,52	20,03	10,13	24,28	13,75	2,30	34,46	1,57	30,06
Aluminio	9,46	6,20	11,98	4,98	9,74	7,16	1,43	11,42	1,31
Silicio	18,70	10,16	23,27	7,85	19,04	14,15	3,81	26,23	2,79
Azufre	0,29	-	-	-	-	7,50	8,57	0,53	2,00
Potasio	3,61	1,61	4,40	1,04	3,92	3,32	0,31	8,62	0,50
Calcio	0,75	0,31	0,67	0,28	0,74	10,10	10,53	1,64	2,77
Titanio	0,37	-	0,31	-	--	-	-	-	0,37
Manganeso	-	-	-	-	-	-	0,54	-	-
Hierro	4,60	2,31	4,96	1,75	4,53	1,75	4,75	1,26	7,76
Totales	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Se puede comprobar cómo en estas masas se concentran los iones con un contenido muy variable según las partículas que se analicen. El magnesio es de los elementos que más varía su concentración, teniendo un rango desde 1,5 a 34,5%. El aluminio se mantiene bajo, en general, coincidiendo sus mínimos con los máximos del magnesio (análisis VIII y IX). El contenido en calcio hay que estudiarlo en paralelo con el azufre al que acompaña en la anhidrita. Es interesante ver que en los análisis en los que no se han recogido datos de azufre, el calcio está en un entorno relativamente bajo, mientras en la composición de estas partículas entran otros iones como el potasio y el hierro, este último en mayor cantidad, y está presente en todos los análisis con porcentajes que van del 1,2 a 4,6%. En algunos casos entra también el titanio (análisis I, III y IX) y el manganeso (análisis VII).

Con las altas temperaturas alcanzadas en los hornos es posible que las masas arcillosas que acompañan a las piedras de yeso se desestabilicen y provoquen una movilización de los iones, especialmente el hierro y el magnesio, que acaban concentrándose en pequeñas partículas de silicatos pseudocristalinos, no detectados mediante DRX (no hay reflexiones en DRX, ver el diagrama en figura 4-32) y sin embargo observados mediante MEB (figuras 4-40, 4-41 y 4-46).

El efecto de las altas temperaturas se puede observar en las figuras 4-47 y 4-50, en las que se aprecia un cristal ideomorfo de Jacinto de Compostela con los bordes corroídos. La concentración de hierro detectada en el análisis mostrado en la figura 4-49 es de cerca del 50% en peso.

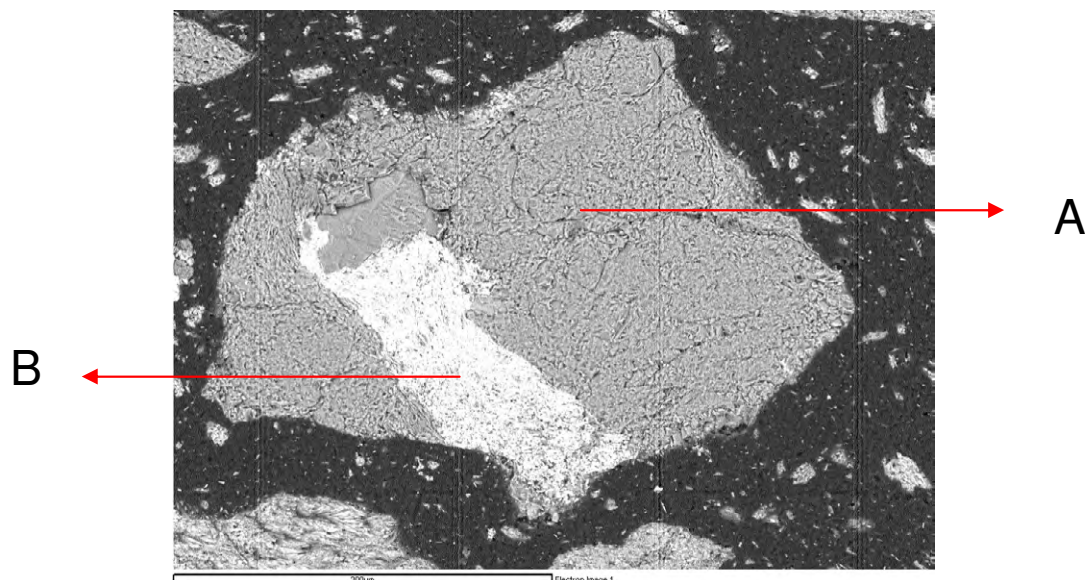


Figura 4-47. Micrografía MEB con electrones retrodispersados de un cuarzo ideomorfo (A) con una zona en la que se ha concentrado una gran cantidad de hierro (B), según muestran los análisis recogidos en las figuras 4-48 y 4-49.

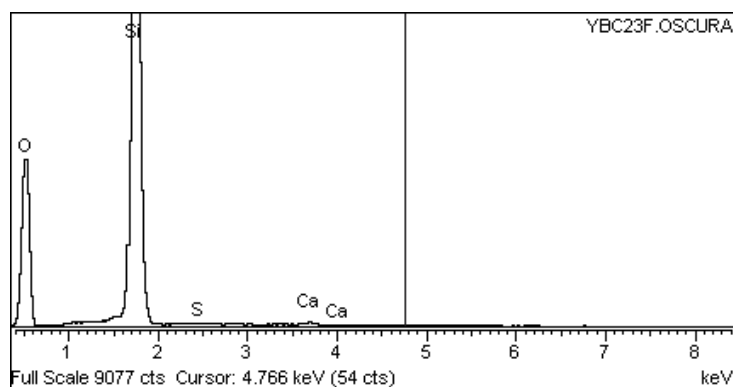


Figura 4-48. Microanálisis EDAX de la zona A de la figura 4-47.

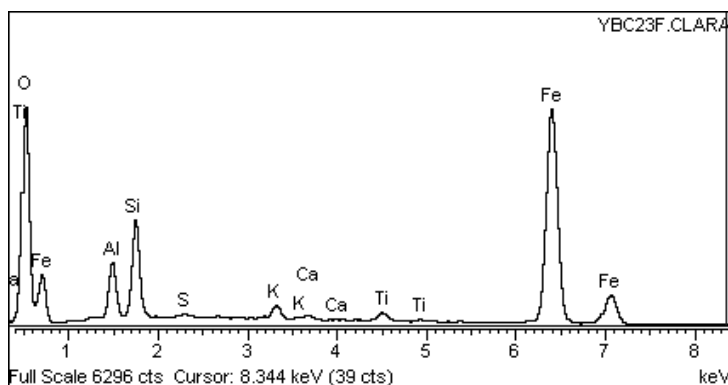


Figura 4-49. Microanálisis EDAX de la zona B de la figura 4-47.

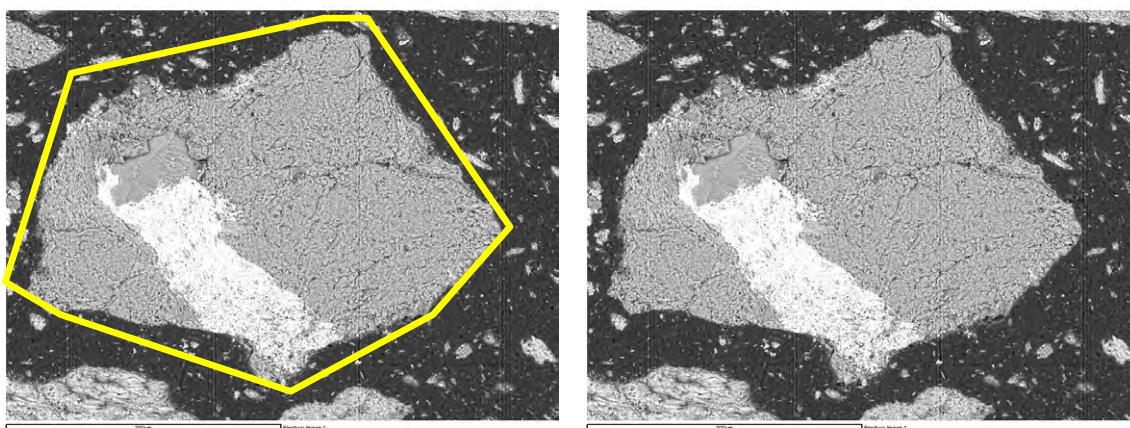


Figura 4-50. Comparación con reconstrucción hipotética de un Jacinto de Compostela de forma regular (izquierda), y con bordes corroídos (derecha).

En otra masa arcillosa estudiada mediante MEB por presentar una textura microscópica interesante (Figura 4-51) se realizó un análisis en el que se encontró una concentración especialmente elevada en calcio (14%) sin encontrarse azufre acompañándolo (el contenido de azufre en este análisis es de 0,45%). La proporción habitual de calcio (en muestras sin azufre) en las arcillas y otros minerales silicatados se encuentra en valores inferiores al 1%, el dato del 14% de calcio puede indicar que en esta masa se ha producido la descomposición térmica de la anhidrita entendiendo que se han llegado a temperaturas por encima de 900°C. Los grandes huecos en la matriz arcillosa podrían indicar el lugar donde se hallaban los cristales de anhidrita, en una típica disposición de intercalación.

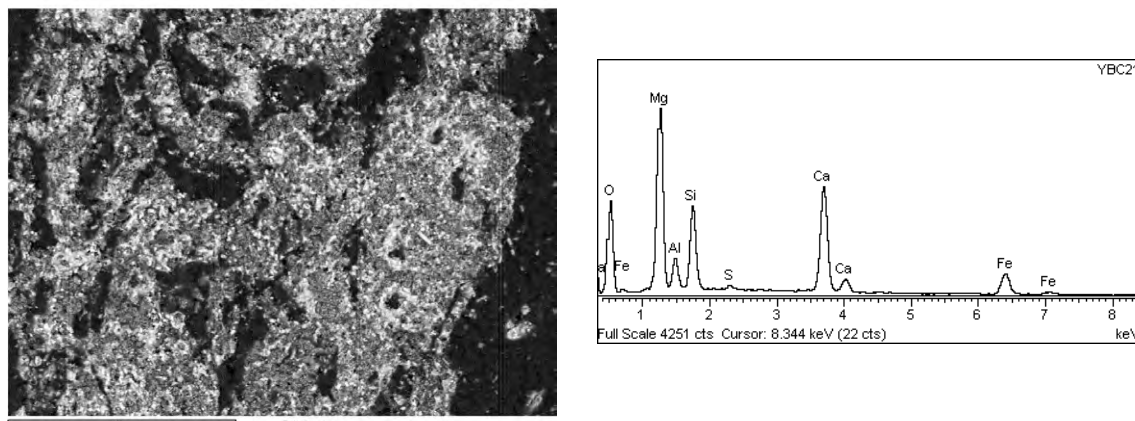


Figura 4-51. Micrografía MEB de una zona arcillosa de aspecto alterado, acompañada del espectro EDAX correspondiente a toda el área observada, destacando el alto contenido en calcio. Las zonas negras en la micrografía son espacios vacíos.

4.1.3 Yesos hidratados

4.1.3.1 Yeso Rojo Fraguado (YRF)

Para estudiar el comportamiento de hidratación del yeso tradicional se fabricaron probetas mezclando el polvo de los sacos de yeso artesano rojo, con agua destilada en proporción agua / yeso = 0,5. De estas probetas se extrajo una muestra denominada YRF (yeso rojo fraguado), que fue estudiada mediante las técnicas instrumentales ya mencionadas para otras muestras.

Mediante la difracción de rayos x se muestra que las fases cristalinas principales son yeso, anhidrita y cuarzo (Figura 4-52). Teniendo en cuenta que el yeso rojo cocido tenía en su composición mineralógica inicial anhidrita y cuarzo, se puede inferir que la anhidrita se ha hidratado parcialmente a yeso.

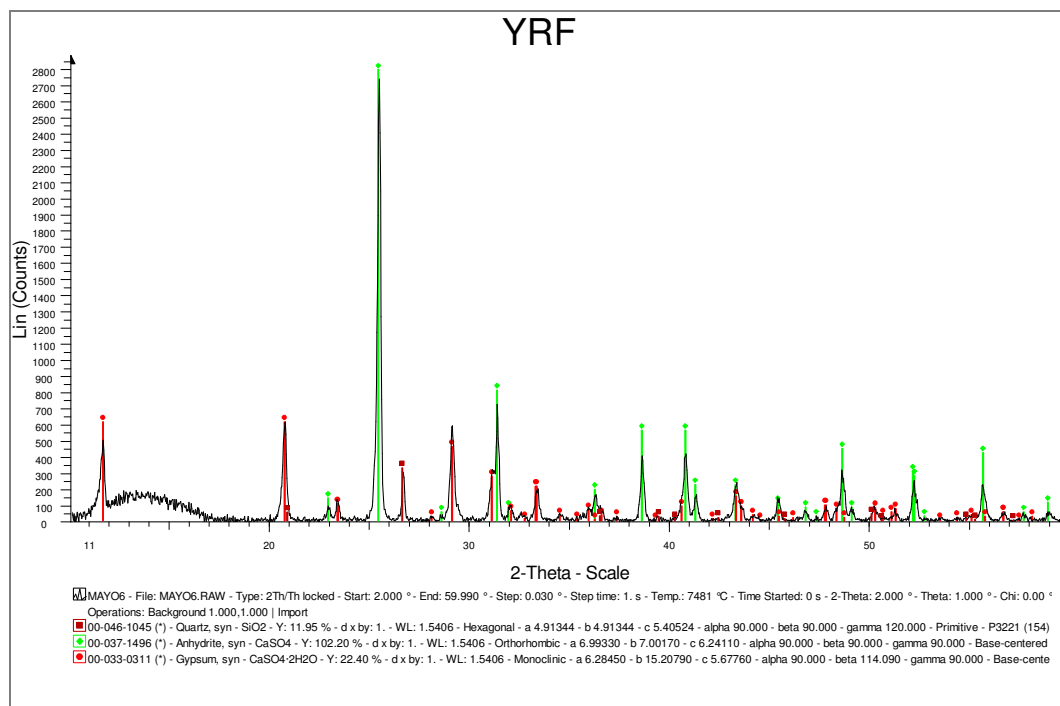


Figura 4-52. Difractograma de la muestra YRF, en el que se marcan en verde la anhidrita, en rojo el yeso y en marrón el cuarzo.

La presencia de anhidrita sin hidratar, es patente mediante microscopía de polarización, en la que además se puede apreciar que son los cristales de mayor talla, los que no se hidratan (figura 4-53). Se observa también una gran cantidad de poros generados en el fraguado, así como las masas arcillosas y otros minerales como el cuarzo ideomorfo, con texturas propias de procesos de alteración (figura 4-58), que pueden ser debidos a las altas temperaturas y al efecto de la hidratación.

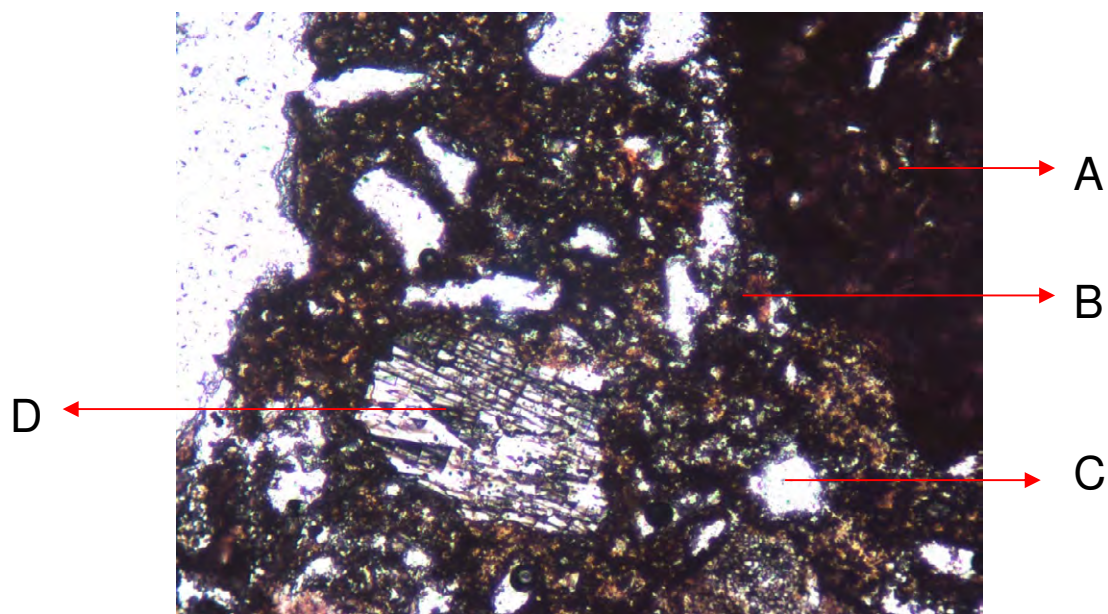


Figura 4-53. Micrografía MOP con nícoles paralelos de la muestra YRF (yeso rojo fraguado), en la que se observa su textura irregular. En el centro de la imagen se observa un gran cristal de anhidrita sin hidratar (D), una masa arcillosa (A), poros (C), y una matriz indiferenciada de pequeños granos de yeso de tonos marrones y rojos. 40 aumentos.

Sobre el grano marcado como B se hizo un estudio mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis (figuras 4-54 a 4-57).

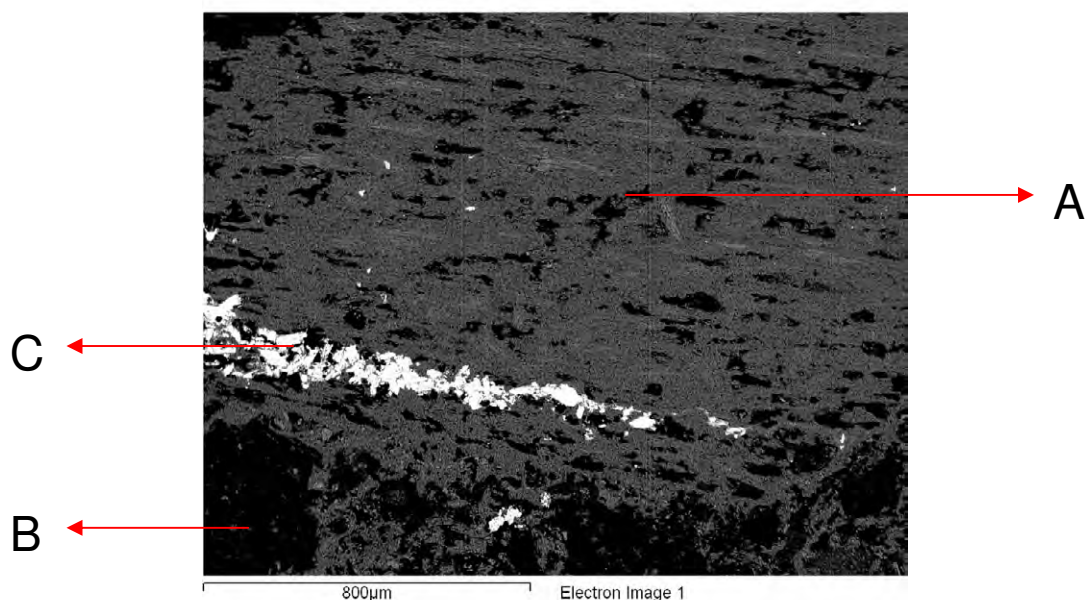


Figura 4-54 Micrografía MEB con electrones retrodispersados de la superficie del grano de color rojo de la muestra YRF señalado en la figura 4-53 como B. En esta superficie se han realizado tres microanálisis puntuales en A, B y C.

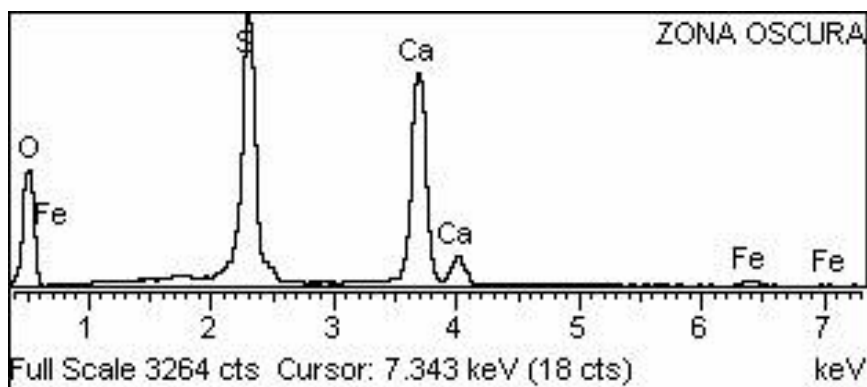


Figura 4-55. Microanálisis EDAX en A de la figura 4-53. Se trata de un sulfato de calcio con impurezas de hierro.

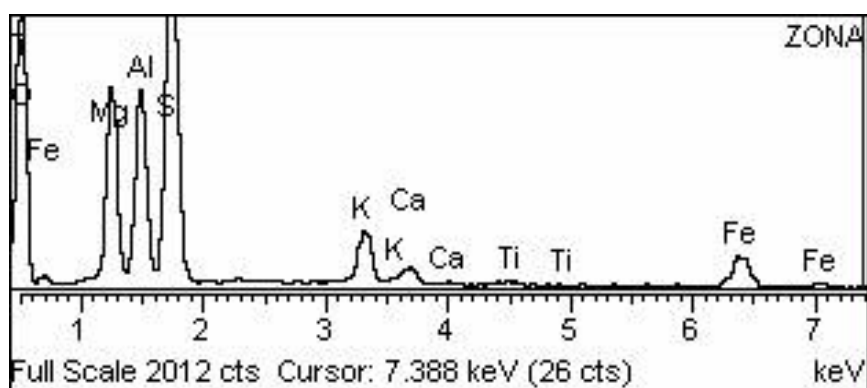


Figura 4-56. Microanálisis EDAX en B de la figura 4-53. Se observa la composición habitual en las arcillas anteriormente estudiadas con contenidos significativos de potasio, hierro y titanio.

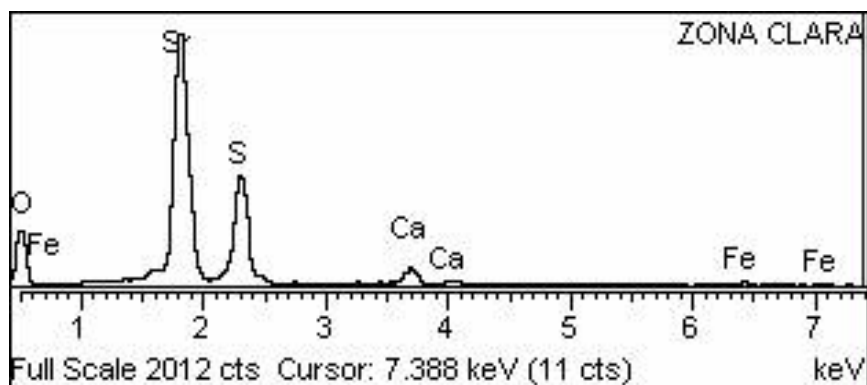


Figura 4-57. Microanálisis EDAX en C de la figura 4-53. Se observa un contenido elevado en estroncio.

El llamativo color rojo en lámina delgada del cristal estudiado coincide con la elevada concentración en estroncio y con la presencia de hierro en todas las fases de esa masa cristalina.

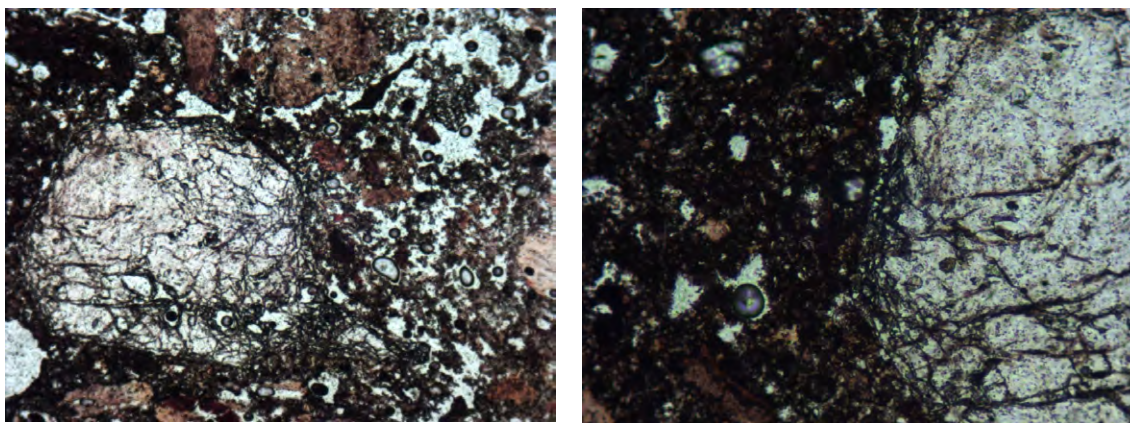


Figura 4-58. Micrografías MOP de la muestra YRF con nícoles paralelos en las que se observa la corrosión de un cuarzo ideomorfo. La imagen de la derecha es un detalle de la de la izquierda. 40 aumentos (izquierda) y 100 aumentos (derecha).

4.1.3.2 Yeso Blanco Fraguado (YBF)

De la misma manera que se procedió con el yeso rojo, se fabricaron probetas con yeso artesano blanco y agua destilada, en proporción agua / yeso = 0,5 obteniendo una muestra denominada YBF (yeso blanco fraguado).

En esta muestra se identificaron mediante difracción de rayos x, yeso y anhidrita (Figura 4-59). Aunque por microscopía óptica se pudieron identificar además: arcillas, cuarzo, silicatos magnésicos hidratados y una masa de alto contenido en calcio (bien en forma de hidróxido o de carbonato).

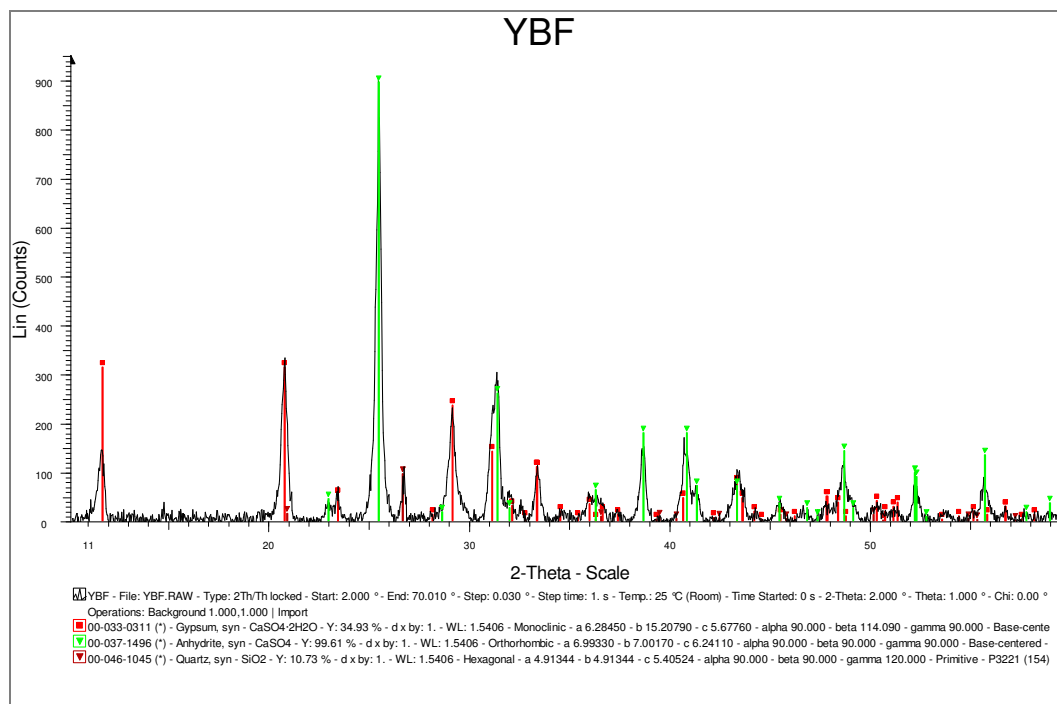


Figura 4-59. Difractograma de la muestra YBF (yeso blanco fraguado). Se marcan en rojo los máximos de difracción del yeso y en verde las de la anhidrita.

Al igual que sucedía con el yeso rojo, en el yeso blanco la anhidrita se hidrata tan sólo parcialmente, como se observa en la figura 4-59.

Por microscopía de polarización se puede apreciar cómo en los cristales grandes se produce la transformación, coexistiendo cristales de yeso y de anhidrita. En estas grandes masas cristalinas se mantiene la forma externa heredada de la antigua forma de los grandes cristales de yeso que fueron reemplazados por un tapiz de cristales de anhidrita (Figura 4-60). Uno de estos cristales fue estudiado mediante microscopía electrónica pudiendo confirmar la idea de que estos cristales están en un proceso de transformación sin concluir (Figura 4-61).

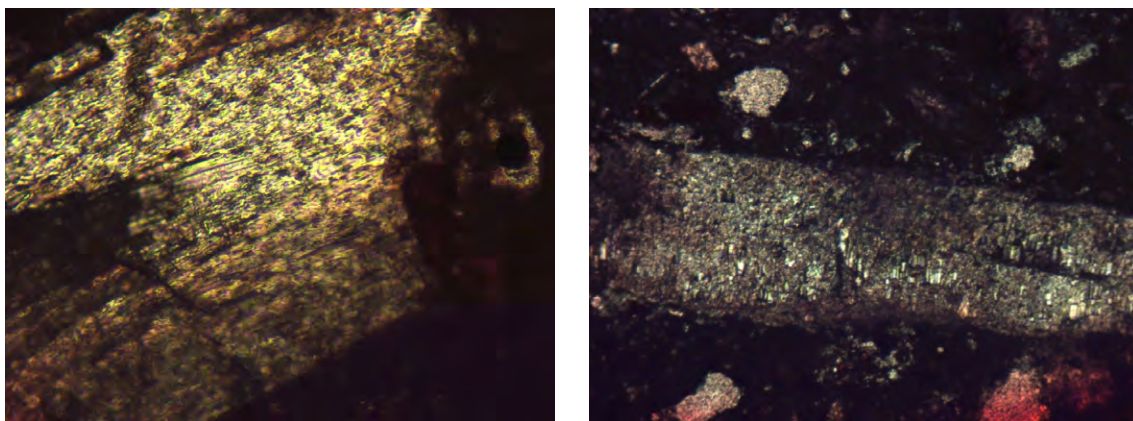


Figura 4-60. Micrografías MOP con nícoles paralelos de dos cristales de anhidrita en proceso de transformación a yeso. 200 aumentos.

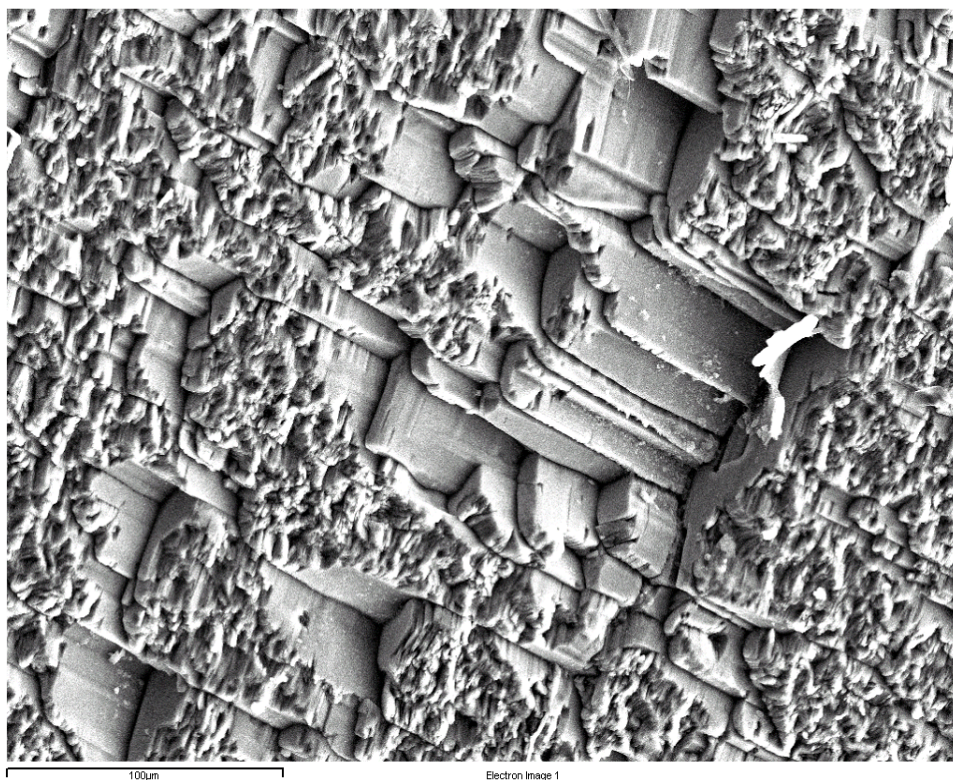


Figura 4-61. Micrografía MEB del proceso de transformación anhidrita-yeso.

El aspecto general de la muestra, tanto en microscopía de polarización, como en microscopía electrónica de barrido (figura 4-62), es muy heterogéneo y trabado, con gran cantidad de fases implicadas, con diferentes texturas y tamaños de grano, además de poros.

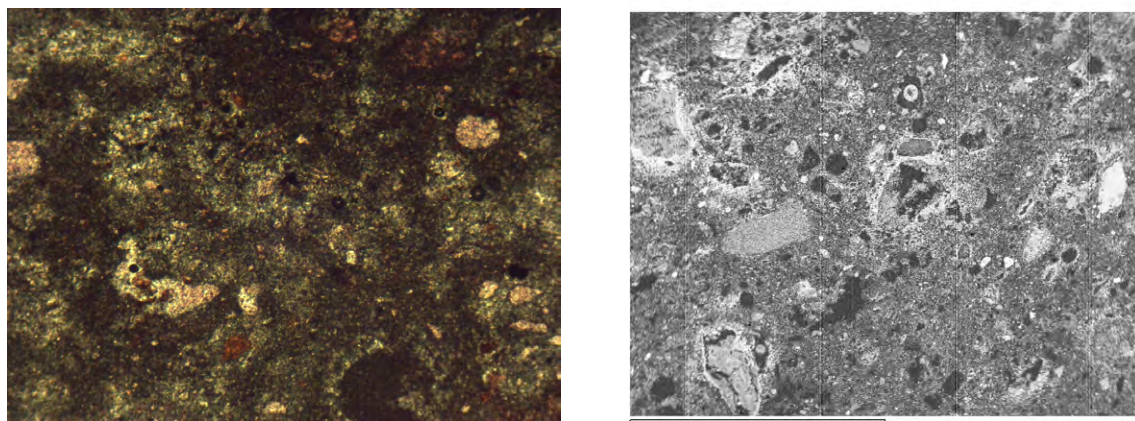


Figura 4-62. Micrografías de MOP (izquierda; Nícoles paralelos, 40 aumentos) y MEB con electrones retrodispersados (derecha), de la muestra YBF, en las que se puede advertir la gran complejidad de este material.

El estudio a mayores aumentos, realizado mediante MEB, resulta más esclarecedor. En figura 4-63 se muestra una superficie cristalina muy rugosa, sobre la que se han realizado microanálisis. La zona central, compuesta por silicatos magnésicos, está rodeada de una franja o corona reactiva que puede indicar la hidratación de los silicatos. Junto a esa corona se acumulan cristales de yeso de pequeño tamaño.

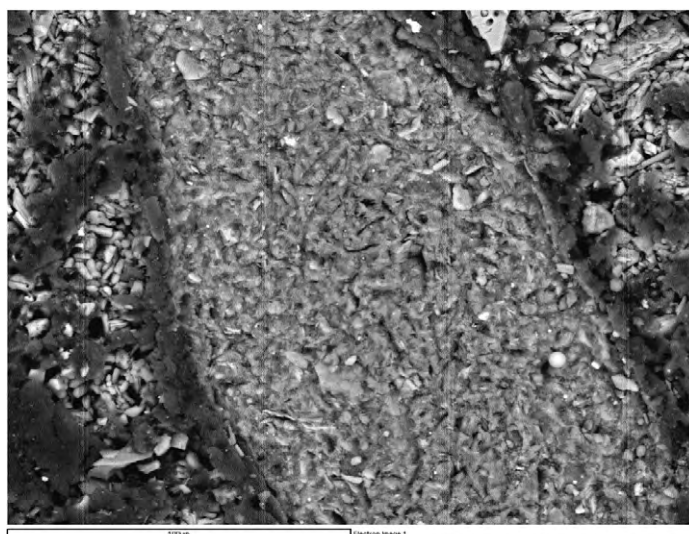


Figura 4-63. Micrografía MEB con electrones retrodispersados, de una zona de silicatos de la muestra YBF. Se puede observar una corona reactiva de cristales de tono más oscuro rodando a la masa central.

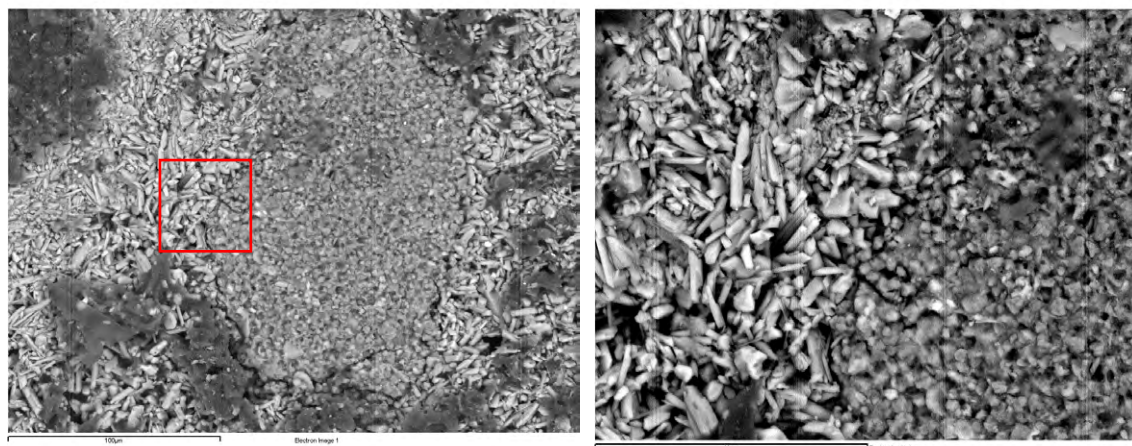


Figura 4-64. Micrografías MEB con electrones retrodispersados en las que se observan cristales de yeso rodeando a una masa de material silicatado rico en magnesio. La imagen de la derecha es un detalle de la zona marcada en rojo en la imagen izquierda.

El contacto entre la zona de yesos y la de silicatos no es neto sino que existe una gran interpenetración, de modo que se dota al conjunto en esa zona de un aspecto continuo y compacto. Sobre la masa central se practicaron análisis que dieron composiciones distintas según el cristal concreto que se excitase (figuras 4-65 y 4-66).

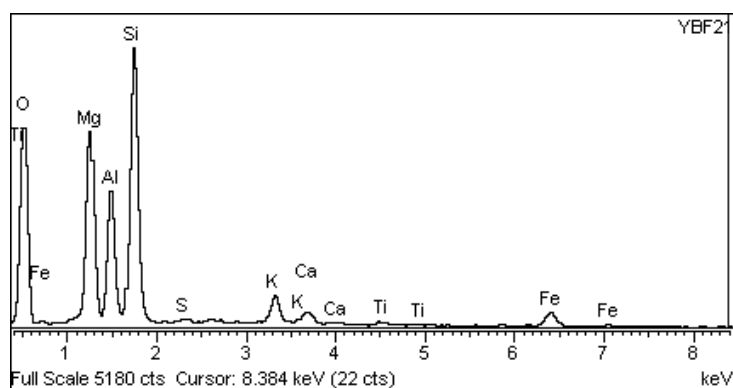


Figura 4-65. Microanálisis EDAX del área central de la imagen izquierda de la figura 4-64. Se trata de un silicato magnésico con contenidos en titanio, potasio y hierro significativos.

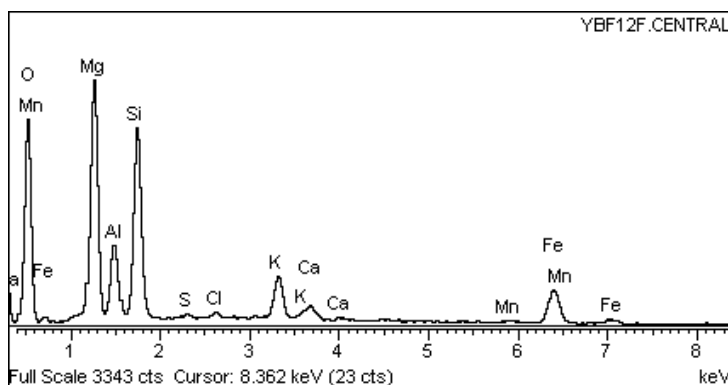


Figura 4-66. Microanálisis EDAX en un punto cercano en la misma área. En este caso, el contenido en manganeso, y la ausencia de titanio es el hecho significativo.

En esta misma muestra, se realizaron diferentes observaciones mediante MEB acompañado de microanálisis. En la figura 4-67 se pueden observar arcillas que no han sido objeto de transformación térmica, que se cómo se puede ver por su textura plana, lisa y uniforme. Resulta interesante comparar esta imagen con las otras texturas de las masas silicatadas (figuras 4-63 y 4-64, por ejemplo). En otro punto distinto de la muestra se han encontrados unos cristales cuya textura resulta completamente distinta a la de las fases silicatadas o a los yesos. El análisis registró un contenido prácticamente total en calcio. Dado que la sonda no recoge el hidrógeno ni el carbono, se podría tratar de hidróxido cálcico (cal hidratada), o incluso carbonato cálcico, ya que el CO_2 puede haberse introducido en la muestra disuelto a través del agua y haber producido el crecimiento cristalino del carbonato al mezclarse con el óxido de calcio proveniente de la descomposición térmica del yeso hallado en la muestra YBC (figura 4-68).

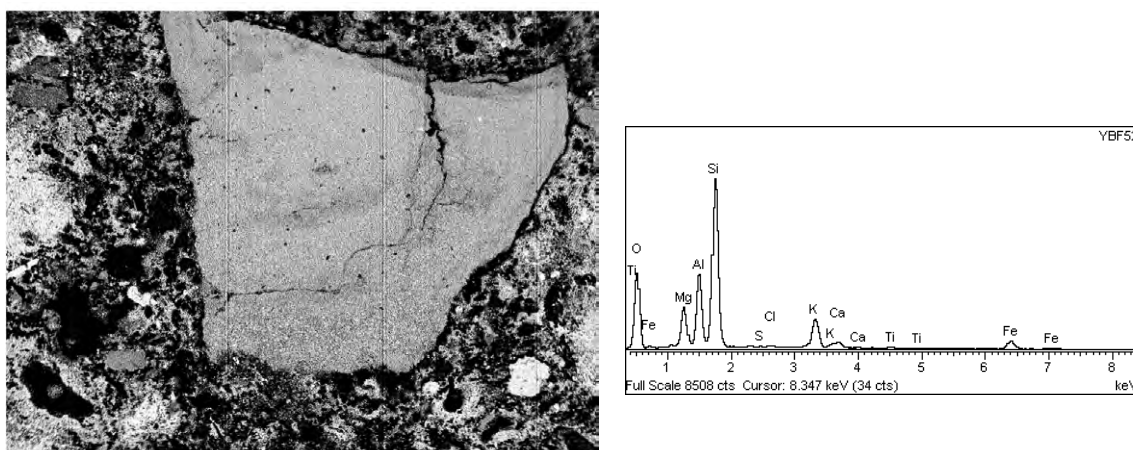


Figura 4-67. Micrografía MEB con electrones retrodispersados de una arcilla en la muestra YBF. El microanálisis EDAX que la acompaña se realizó en la parte central del grano mineral.

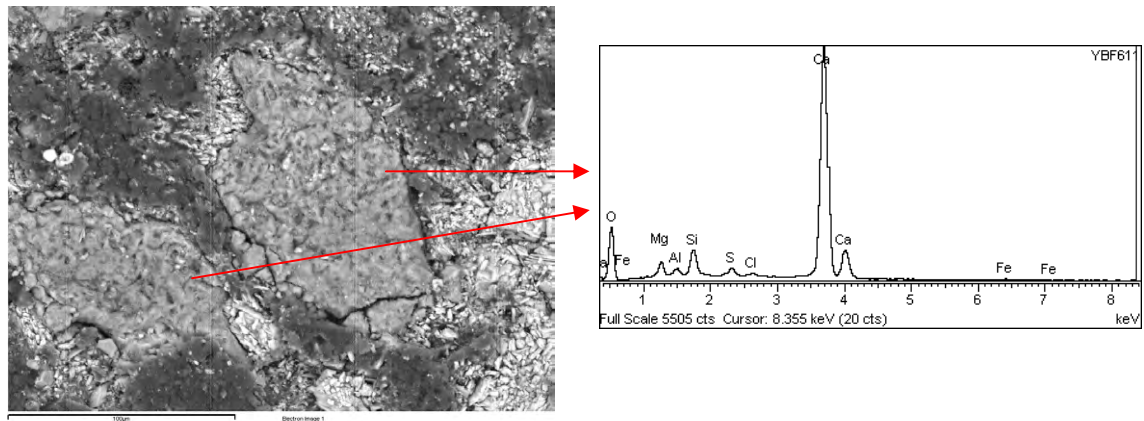


Figura 4-68. Micrografía MEB con electrones retrodispersados mostrando dos cristales con un contenido muy elevado en calcio.

4.2 Ensayo físico de hidráulidad

Se ha realizado un experimento con los yesos tradicionales de Albarracín (Rojo y Blanco), en el que se ha investigado la influencia de dos variables fundamentales en el comportamiento de los yesos al exterior: el agua y el tiempo. A partir de los datos de la primera parte experimental se ha podido comprobar que el yeso tradicional es un material con fraguado hidráulico, que está compuesto por fases que evolucionan con el tiempo en presencia de agua. Bien hidratándose en el momento del amasado (fraguado inicial), bien más adelante (fraguado dilatado en el tiempo).

Se han preparado varias series de probetas (ver sección de materiales y métodos), que han sido sometidas a un tratamiento de inmersión en agua (saturada previamente de yeso, para evitar la disolución) y a dos edades (cinco y veinte semanas). Tras el tratamiento se les sometieron a ensayos físicos, mecánicos y de caracterización de fases.

Las propiedades físicas (densidad, coeficiente de absorción y porosidad), da idea de la macroestructura del yeso. Las propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la flexión y resistencia a compresión) conjuntamente con las físicas van a indicar cómo va a ser el comportamiento de estos yesos en el ambiente exterior. Finalmente el análisis de fases o caracterización composicional permite la interpretación del fenómeno y su evolución en el tiempo.

Se han incluido además probetas de materiales industriales (yeso y escayola), a modo comparativo.

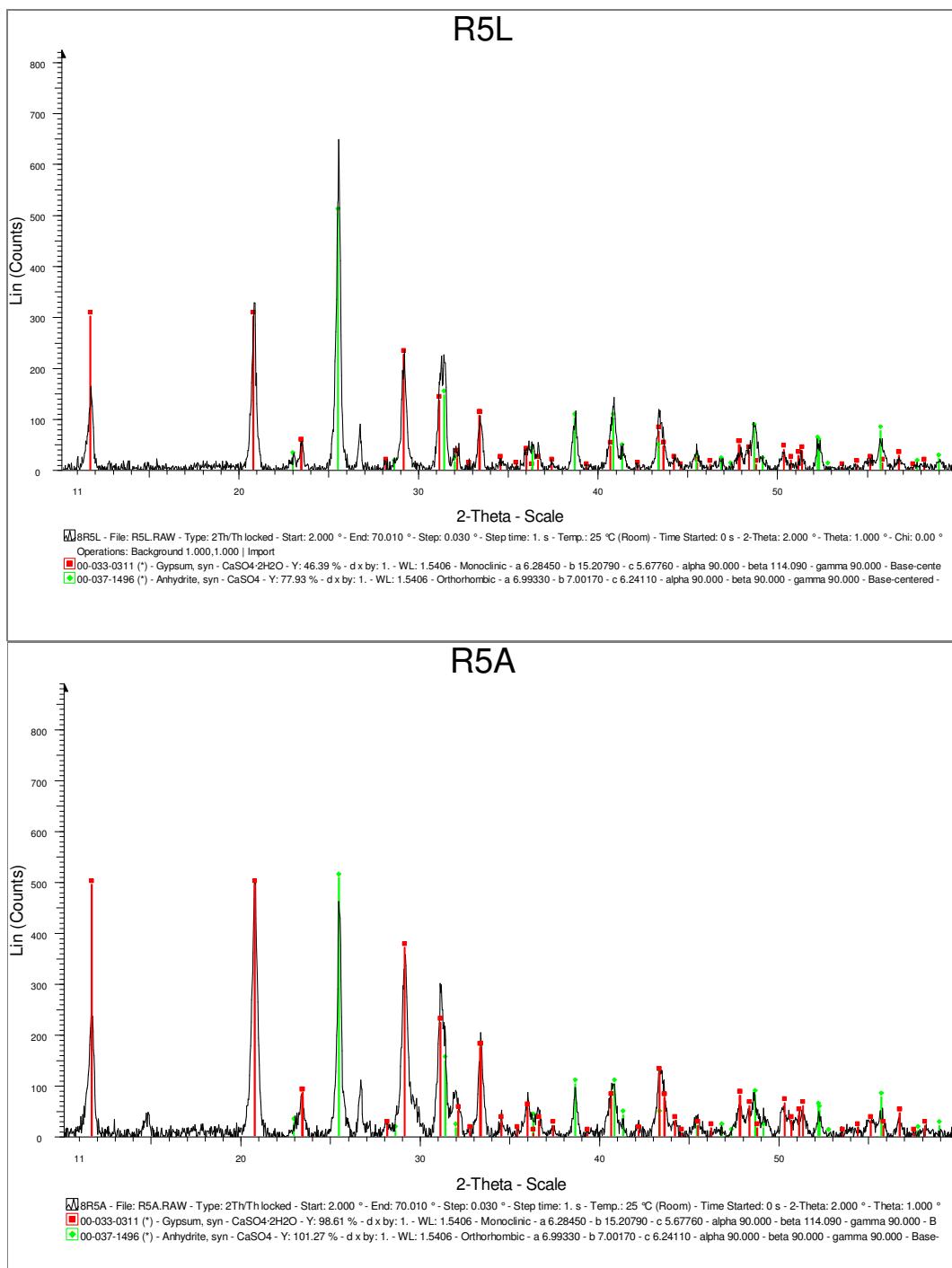
Tabla 4-V Resumen de casos experimentales

Material	Edad	Conservación	
		Agua	Laboratorio
Yeso Rojo	5 semanas	R5A	R5L
	20 semanas	R0A	R0L
Yeso Blanco	5 semanas	B5A	B5L
	20 semanas	B0A	B0L
Escayola industrial	5 semanas	E5A	E5L
Yeso industrial	5 semanas	Y5A	Y5L

4.2.1.1 .Yesos rojos

4.2.1.1.1 Caracterización composicional

En las figuras siguientes se recogen los diagramas de difracción realizados a los yesos rojos en agua y laboratorio, a las cinco y a las veinte semanas:



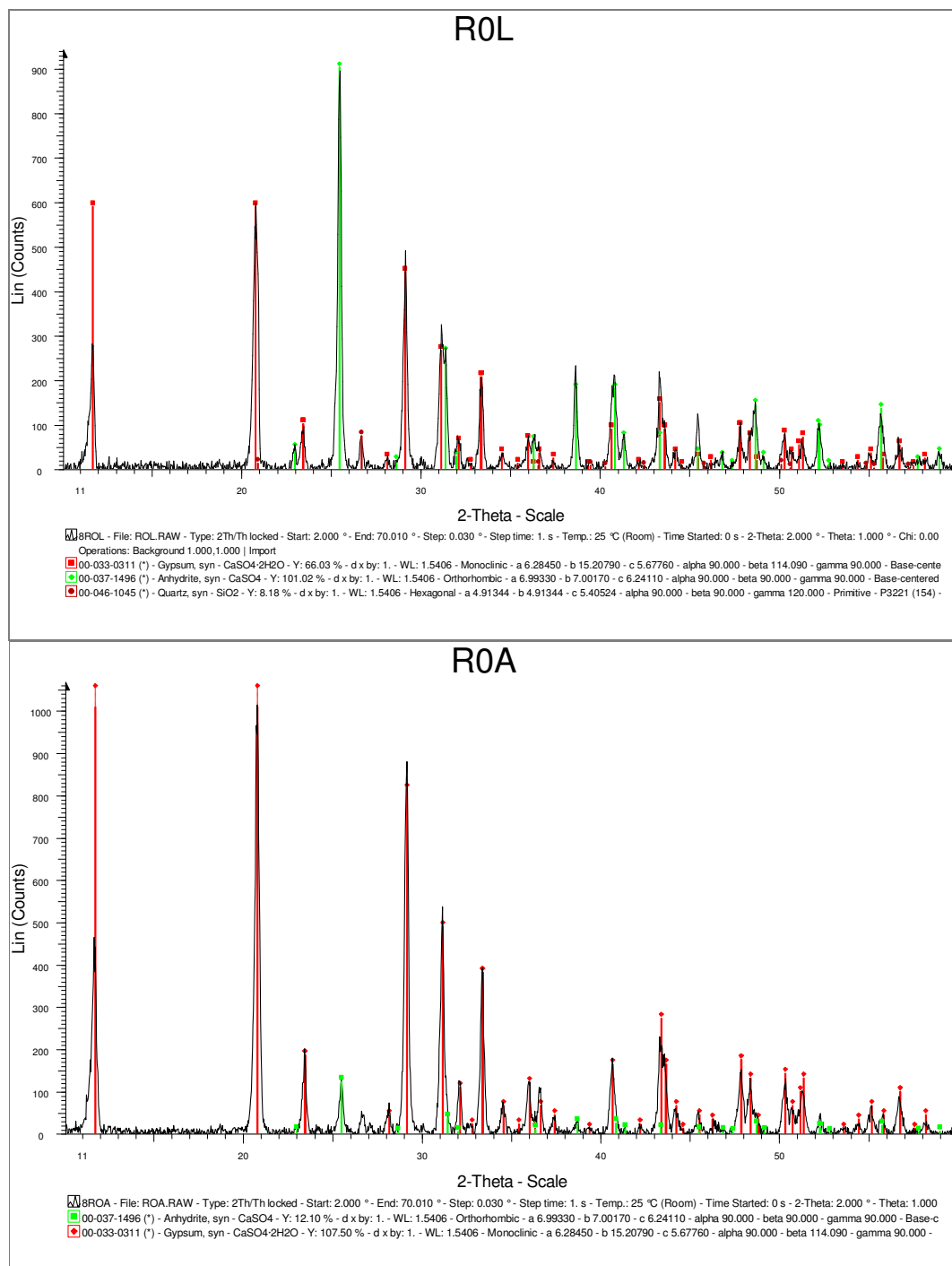


Figura 4-69. Serie comparativa de DRX de las muestras R5L (yeso rojo curado en laboratorio cinco semanas), R5A (yeso rojo curado en agua cinco semanas), R0L (yeso rojo curado en laboratorio veinte semanas), R0A (yeso rojo curado en agua en veinte semanas). En rojo están las reflexiones del yeso, en verde las de la anhidrita y en marrón las del cuarzo.

Se observa cómo el curado en agua provoca una hidratación de la anhidrita que ha quedado sin hidratar en el fraguado inicial (según DRX de R5L, figura 4-69). Con el

paso del tiempo, en ambiente de laboratorio también se percibe cierta hidratación de la anhidrita (R0L), aunque menor que en estado de inmersión (R0A).

Mediante la microscopía de polarización y la microscopía electrónica se ha podido observar procesos de transformación anhidrita-yeso, a través de su morfología (figuras 4-70 a 4-74)

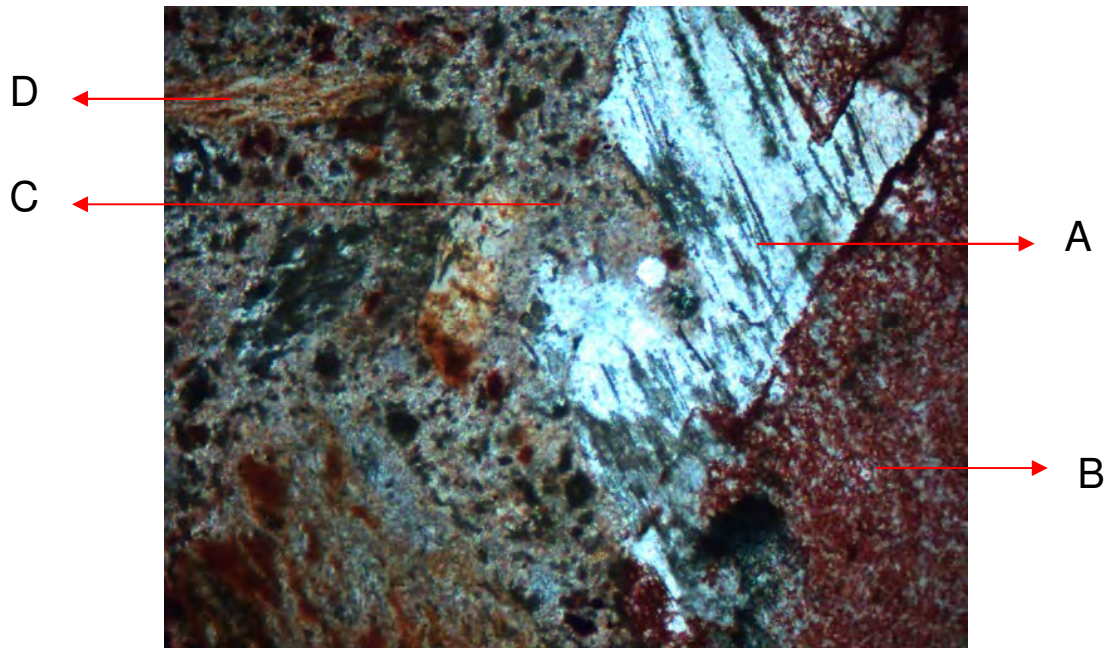


Figura 4-70. Micrografía MOP con nicoles paralelos de la muestra R5L (cinco semanas en laboratorio), en la que se observan cristales grandes de anhidrita (A), masas de silicatos (B), una matriz de pequeños cristales de yeso (C) y algunos granos de anhidrita en proceso de hidratación (D). Además de algunas arcillas dispersas (por ejemplo abajo a la izquierda). 40 aumentos.

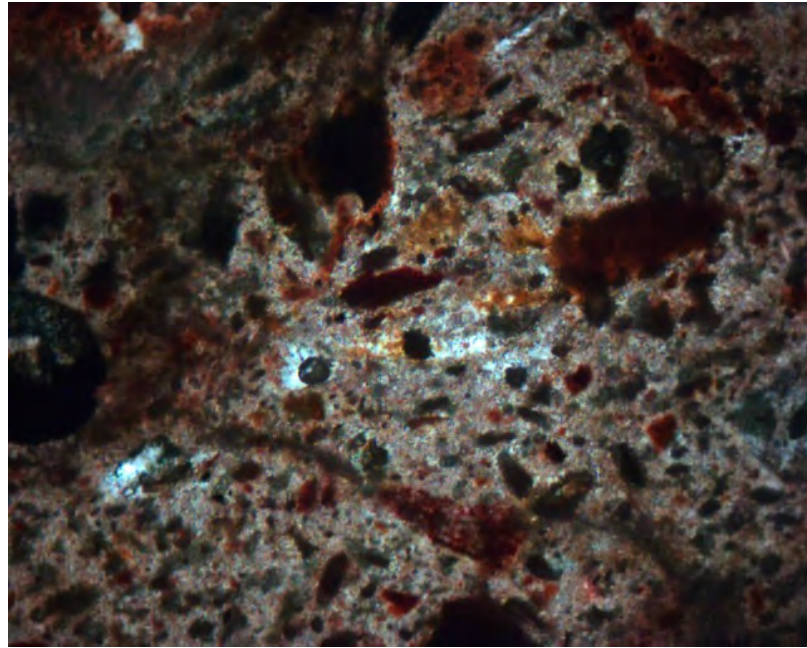


Figura 4-71. Micrografía MOP con nicoles paralelos de la muestra R5A (cinco semanas en agua), en la que se observa cómo la masa de cristales de yeso se ha extendido quedando tan sólo restos de anhidrita (cristales azulados del centro de la imagen). 40 aumentos.

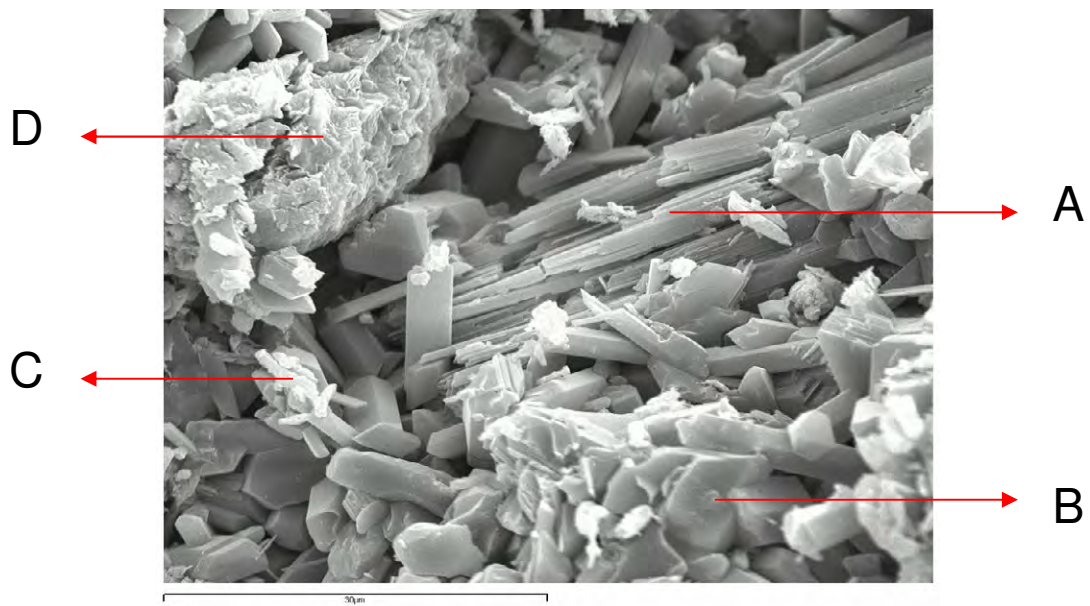


Figura 4-72. Micrografía MEB de la muestra R5L (cinco semanas en laboratorio), en la que se observan: cristales fibrosos de anhidrita (A), cristales de yeso grandes y bien formados (B), cristales pequeños de yeso (C), y masas de silicatos con textura de activación (D).

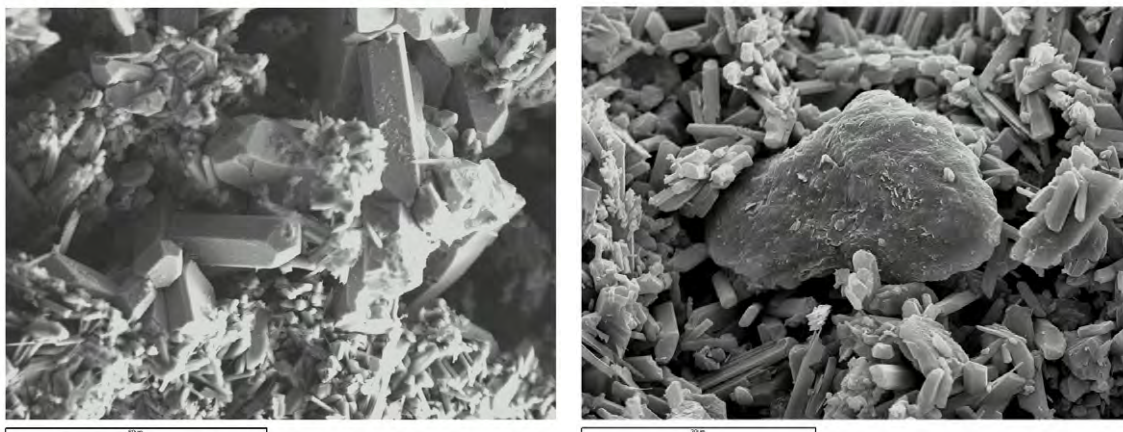


Figura 4-73. Micrografías MEB de la muestra R5L, se muestran cristales de yeso de distintos tamaños (izquierda) y un grano de cuarzo rodeados de cristales de yeso (derecha).

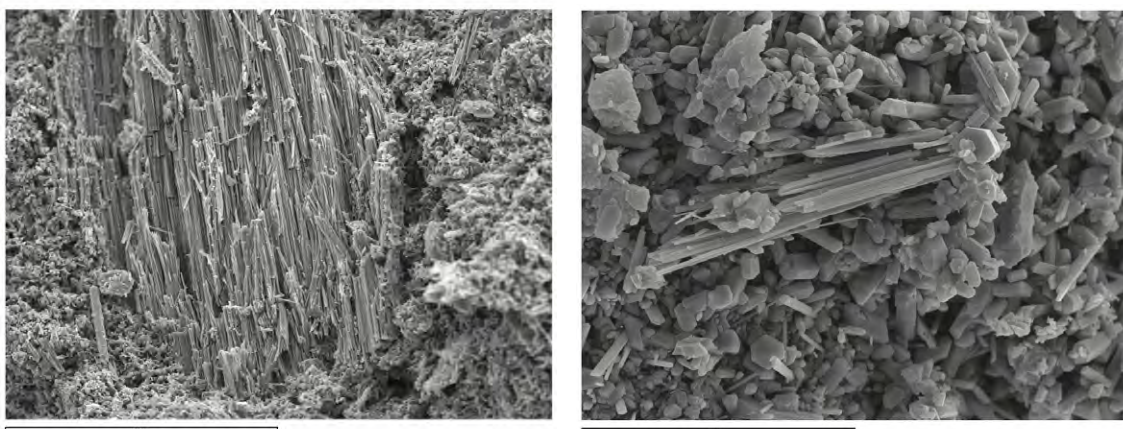


Figura 4-74. Micrografías MEB, en las que se muestra un grano de anhidrita en R0L (veinte semanas en laboratorio) en proceso de hidratación (izquierda), comparado con el aspecto general de la muestra R0A, en la que se aprecia un mayor grado de hidratación ya que todos los cristales son de yeso.

En las condiciones de mayor hidratación (R0A), el aspecto general que presenta la muestra es de mayor compactación. Los cristales de yeso tienen gran cantidad de caras planas en las que se imbrican unos yesos con otros, dotando al conjunto de una gran continuidad. Observándose una porosidad menor que en los yesos curados en laboratorio.

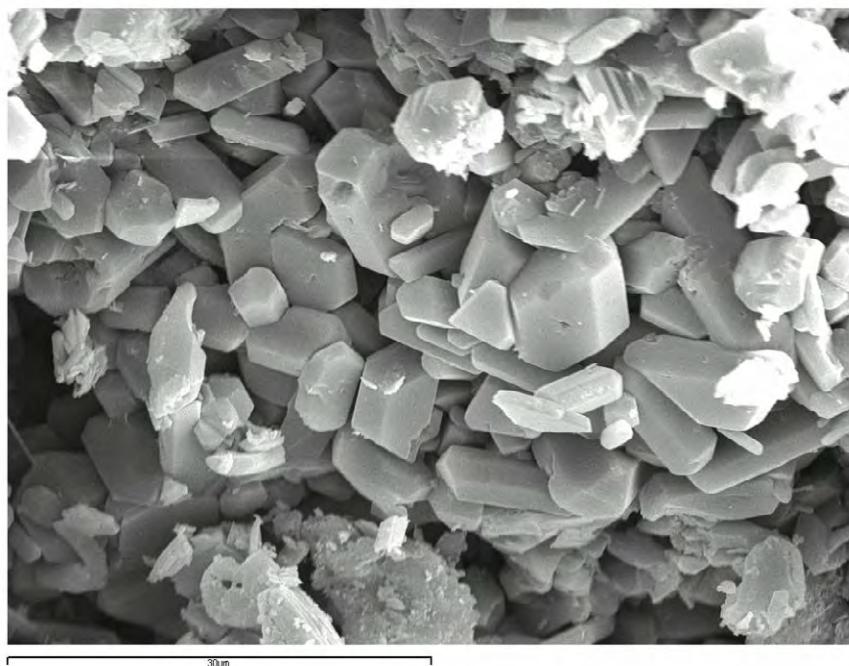


Figura 4-75. Micrografía MEB, detalle de la imagen derecha de la figura 4-74, corresponde a la muestra R0A (veinte semanas en agua).

Las arcillas encontradas en estas probetas muestran dos aspectos texturales distintos, que corresponden seguramente con su estado de activación e hidratación. En la Figura 4-76 se comparan estas texturas. La imagen de la izquierda muestra una masa arcillosa con una textura relativamente continua, mientras que la de la derecha tiene un aspecto esponjado, que recuerda al de la tobermorita del cemento tipo Pórtland (gel de silicato cálcico hidratado).

Su análisis químico es muy similar, aunque el contenido en magnesio varía de una a otra (Figura 4-77).

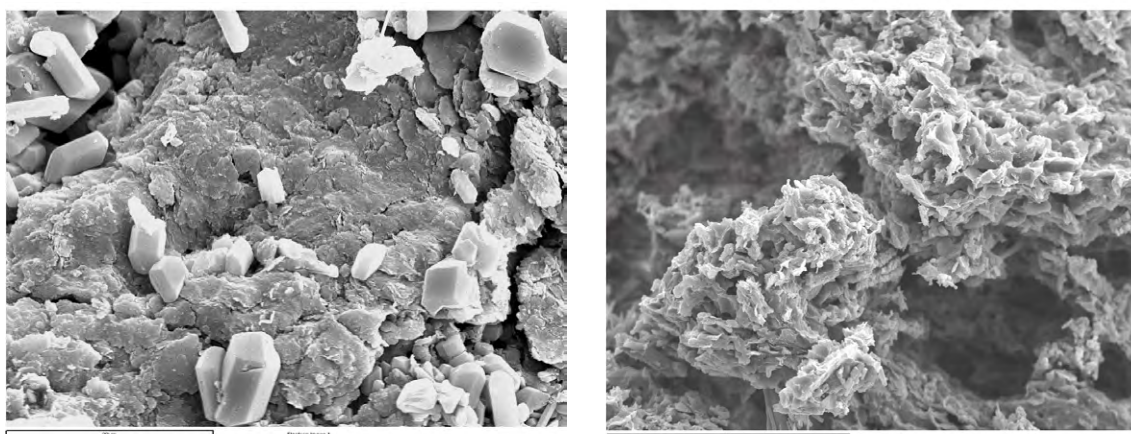


Figura 4-76. Micrografía MEB con dos masas de minerales arcillosos de textura distinta, en R0L y R0A.

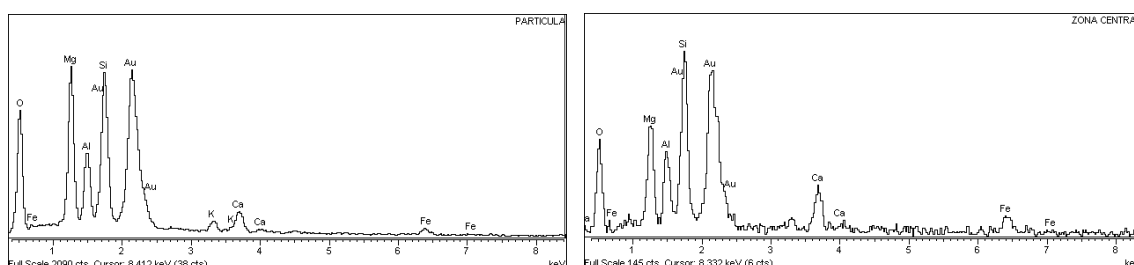


Figura 4-77. Microanálisis EDAX de las imágenes de la figura 4-76. El análisis de la izquierda corresponde a la imagen de la izquierda y el de la derecha a la de la derecha. (El pico de oro que se observa es debido a la metalización efectuada para hacer conductora la muestra).

4.2.1.2 Medida de propiedades físicas en los yesos rojos

Los resultados de la determinación de las propiedades físicas en las probetas del experimento, siguiendo el método de la balanza hidrostática y el volumenómetro, son los que se muestran en la tabla 4-VI, expresados a través de sus valores medios.

Tabla 4-VI Resultados medios de las propiedades físicas determinadas

	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad real (g/cm ³)	Porosidad accesible (%)	Porosidad absoluta (%)	Coefficiente absorción (%)	Módulo de saturación (%)
R5L	1,34	2,71	39	51	29	78
R5A	1,38	2,48	29	44	21	65
R0L	1,33	2,63	42	50	32	86
R0A	1,38	2,40	28	42	20	66

En líneas generales los datos obtenidos indican que es un material que absorbe menor cantidad de agua que sus equivalentes industriales. También de modo general, presentan mejores valores los yesos sometidos a hidratación forzada por inmersión, siendo la mejora más significativa a edades tempranas (cinco semanas).

Todas las variables están relacionadas entre sí, siendo el conjunto coherente. De acuerdo con los datos de caracterización, el fraguado de la anhidrita que no se había hidratado por completo marca los cambios entre los yesos curados en laboratorio y los curados bajo lámina de agua. En estos últimos, la anhidrita y los silicatos que se hidratan van sellando la porosidad, lo que implica un aumento de la densidad aparente (Figura 4-78 y Tablas 4-VII y 4-VIII) y un descenso en el coeficiente de absorción. En cuanto a la densidad real, el descenso se produce porque la transformación anhidrita-yeso implica un aumento de volumen, al incorporar el agua a su estructura interna.

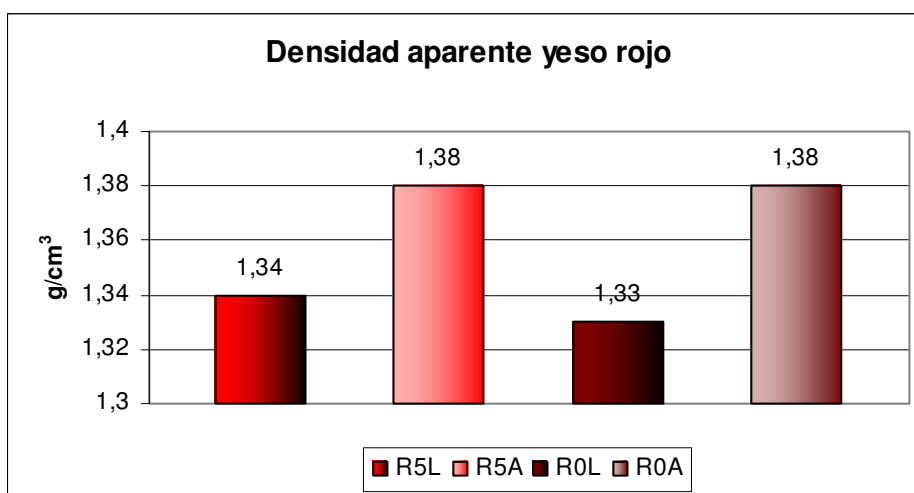


Figura 4-78. Gráfico comparativo de densidad aparente en yesos rojos.

Tabla 4-VII Efecto (%) del tratamiento de conservación sobre la densidad aparente en los yesos rojos a las 5 (5) y a las 20 (0) semanas.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
R5	1,34	1,38	0,04	3,0
R0	1,33	1,38	0,05	3,8

Tabla 4-VIII Efecto (%) del tiempo de conservación sobre la densidad aparente en los yesos rojos curados en ambiente de laboratorio (L) o bajo lámina de agua (A).

<i>Semanas</i>	<i>Cinco</i>	<i>Veinte</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
RL	1,34	1,33	-0,01	-0,7
RA	1,38	1,38	0	0,0

Las dos series de yesos curados en agua tienen las mayores densidades aparentes ($1,38 \text{ g/cm}^3$). El curado a las veinte semanas presenta un descenso, que se encuentra dentro del error experimental.

El efecto mayor se produce por la inmersión en agua, en torno al 3% sobre el valor inicial. Este aumento se da en las primeras cinco semanas de curado.

En general, los datos de densidad aparente son más elevados que los que presentan los yesos puros, que se encuentran en torno a $1,2 \text{ g/cm}^3$, efecto que puede deberse a la presencia de silicatos acompañando al yeso.

En la figura 4-79 y en las tablas 4-IX y 4-X se recogen los datos de la densidad real del yeso rojo curado en diferentes condiciones ambientales y a diferentes tiempos. El efecto negativo, es decir de descenso del valor de la densidad real, se produce por la transformación de fases anhidras a hidratadas. Al incorporar agua en su estructura el yeso tiene una densidad menor que la anhidrita. En todos los casos se produce este descenso, por lo que se puede decir que el fraguado de las fases hidráulicas se mantiene en el tiempo, aunque su mayor evolución se produce en las cinco primeras semanas.

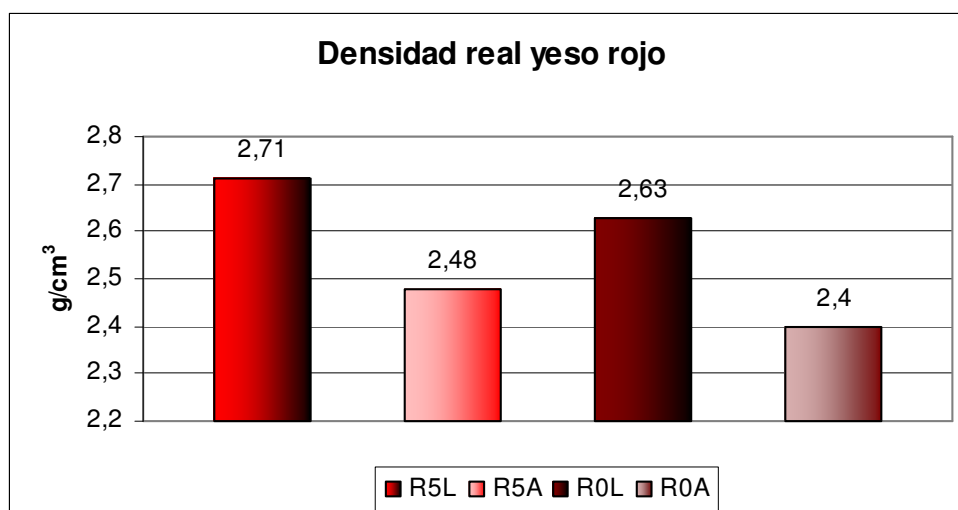


Figura 4-79. Gráfico comparativo de densidad real en yesos rojos.

Tabla 4-IX Efecto (%) del tratamiento de conservación sobre la densidad real en los yesos rojos a las 5 (5) y a las 20 (0) semanas.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
R5	2,71	2,48	-0,23	-8,5
R0	2,63	2,4	-0,23	-8,7

Tabla 4-X Efecto (%) del tiempo de conservación sobre la densidad real en los yesos rojos curados en ambiente de laboratorio (L) o bajo lámina de agua (A).

<i>Semanas</i>	<i>Cinco</i>	<i>Veinte</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
RL	2,71	2,63	-0,08	-3,0
RA	2,48	2,4	-0,08	-3,2

En la figura 4-80 y en las tablas 4-XI y 4-XII se recogen los datos de porosidad accesible del yeso rojo curado en diferentes condiciones ambientales y a diferentes tiempos. Se observa un sustancial descenso de la porosidad con el tratamiento con agua, que pasa de un valor del 42% al 28%. Este significativo descenso (en torno al 30% en términos relativos), se produce por la hidratación de fases que hacen que se reduzca la porosidad accesible al agua, por cerrar los poros, dando lugar a una menor conectividad entre ellos.

El paso del tiempo no representa una mejora en este aspecto. De modo que el efecto más importante respecto a la porosidad accesible, es probable que haya tenido lugar en las cinco primeras semanas del experimento.

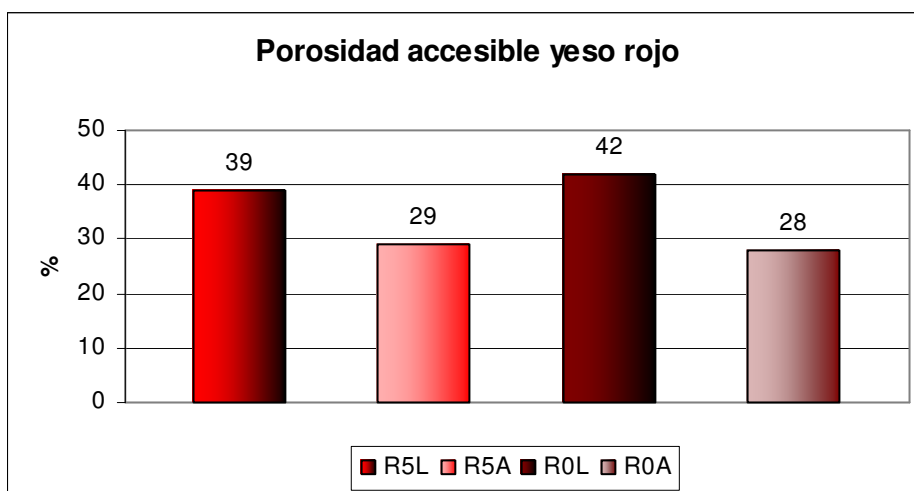


Figura 4-80. Gráfico comparativo de la porosidad accesible al agua en yesos rojos.

Tabla 4-XI Efectos (%) del tratamiento de conservación sobre la porosidad accesible en yesos rojos a las 5 (5) y a las 20 (0) semanas.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
R5	39	29	-10	-25,6
R0	42	28	-14	-33,3

Tabla 4-XII Efectos (%) del tiempo de conservación sobre la porosidad accesible en yesos con curado en laboratorio (L) y bajo lámina de agua (A).

<i>Semanas</i>	<i>Cinco</i>	<i>Veinte</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
RL	39	42	3	7,7
RA	29	28	-1	-3,4

En la figura 4-81 y en las tablas 4-XIII y 4-XIV se recogen los datos de porosidad absoluta del yeso rojo curado en diferentes condiciones ambientales y a diferentes tiempos. La porosidad absoluta descende con el tratamiento de conservación en agua debido a la hidratación de las fases pendientes de finalizar su fraguado en los yesos rojos.

Pero teniendo en cuenta que la porosidad absoluta está compuesta por la abierta o accesible y la cerrada, y que el descenso de la porosidad abierta se sitúa sobre un 10% en términos relativos (figura 4-80 y tablas 4-XI y 4-XII) se puede decir que los poros cerrados habrían aumentado en estos yesos en torno al 5%. Este fenómeno se explica por la generación de nuevos pequeños espacios no comunicados debido al crecimiento de nuevos cristales (ver imagen la imagen de microscopía electrónica de la figura 4-76).

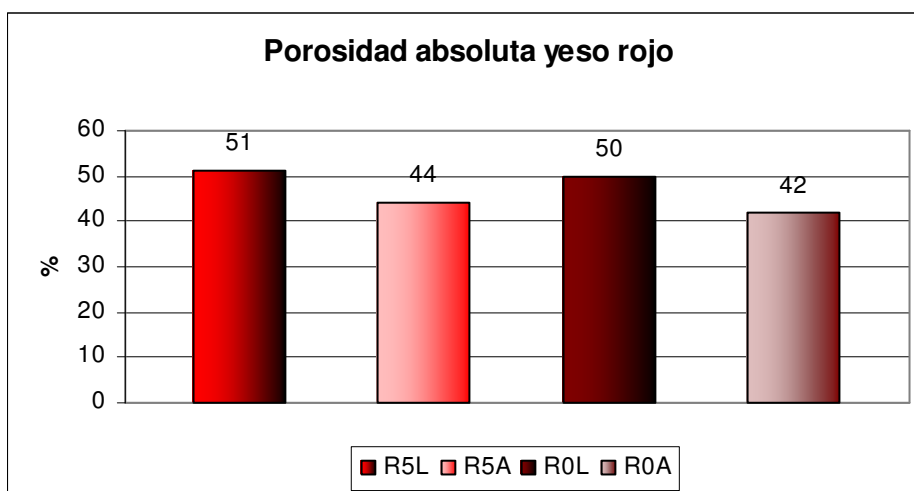


Figura 4-81. Gráfico comparativo de la porosidad absoluta en yesos rojos.

Tabla 4-XIII Efectos (%) del tratamiento de conservación sobre la porosidad absoluta en yesos rojos a las 5 (5) y a las 20 (0) semanas.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
R5	51	44	-7	-13,7
R0	50	42	-8	-16,0

Tabla 4-XIV Efectos (%) del tiempo de conservación sobre la porosidad absoluta en yesos rojos curados en laboratorio (L) y bajo lámina de agua (A).

Semanas	Cinco	Veinte	Efecto	Efecto %
RL	51	50	-1	-2,0
RA	44	42	-2	-4,5

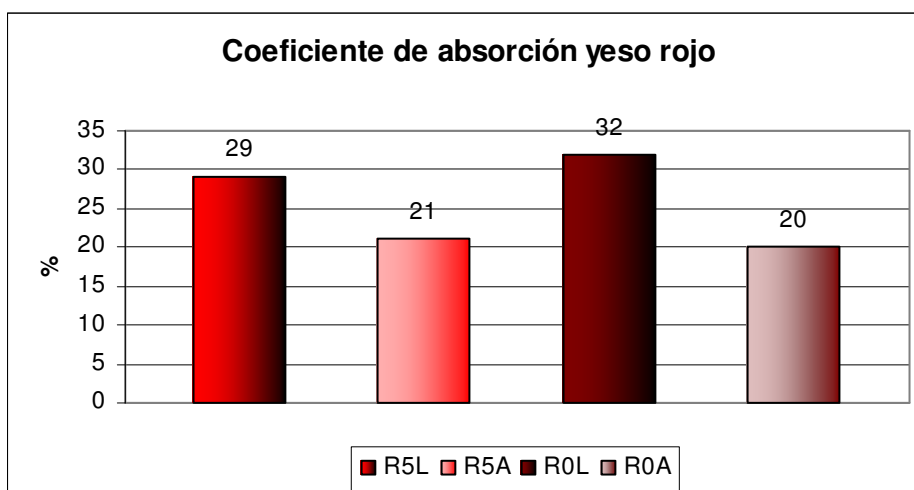


Figura 4-82. Gráfico comparativo del coeficiente de absorción en yesos rojos.

Tabla 4-XV Efectos (%) del tratamiento de conservación en el coeficiente de absorción de yesos rojos curados durante 5 (5) y 20 (0) semanas.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
R5	29	21	-8	-27,6
R0	32	20	-12	-37,5

Tabla 4-XVI Efectos (%) del tiempo de conservación en el coeficiente de absorción de yesos rojos curados en ambiente de laboratorio (L) y bajo lámina de agua (A).

Semanas	Cinco	Veinte	Efecto	Efecto %
RL	29	32	3	10,3
RA	21	20	-1	-4,8

El coeficiente de absorción es una variable que tiene una alta correlación con la porosidad accesible. El mayor descenso de la absorción se presenta a las cinco semanas en laboratorio.

Con el transcurso del tiempo en el tratamiento de inmersión los yesos mantienen los valores de descenso del coeficiente de absorción, haciendo el efecto más acusado en algunos casos.

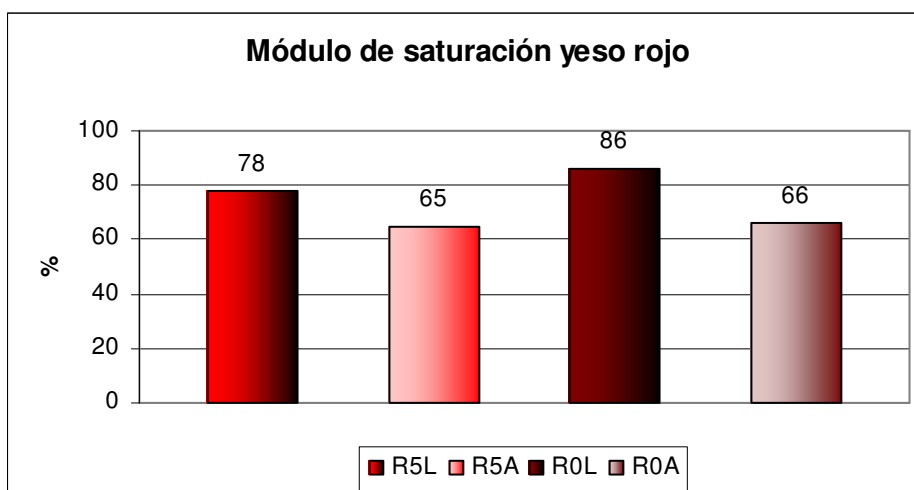


Figura 4-83. Gráfico comparativo del módulo de saturación en yesos rojos, curados en ambiente de laboratorio y bajo lámina de agua durante 5 y 20 semanas.

Tabla 4-XVII Efectos (%) del tratamiento de conservación sobre el módulo de saturación en yesos rojos.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
R5	78	65	-13	-16,7
R0	86	66	-20	-23,3

Tabla 4-XVIII Efectos (%) del tiempo de conservación sobre el módulo de saturación en yesos rojos.

<i>Semanas</i>	<i>Cinco</i>	<i>Veinte</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
RL	78	86	8	10,3
RA	65	66	1	1,5

En general el valor del módulo de saturación se sitúa en valores aceptables³ tras el tratamiento con agua, según, es decir, al final del ciclo de hidratación de todas las fases en estos yesos.

Como el módulo de saturación nos marca la relación entre la porosidad accesible y la total, el descenso en el valor de este indicador está relacionado con el significativo

³ Valores de módulo de saturación inferiores al 75% indican que la relación de poros abiertos frente a poros totales, es lo suficientemente baja como para que el material no tenga problemas de heladicidad según la práctica constructiva habitual

descenso de los poros abiertos y el aumento de los poros cerrados, descritos en los gráficos de las figuras 4-80 y 4-81.

4.2.1.3 Medida de propiedades mecánicas de los yesos rojos

En el ensayo físico de hidraulicidad, tras el tratamiento de conservación, las probetas han sido sometidas a tres pruebas mecánicas: dureza superficial Shore C, resistencia a la rotura en régimen de flexotracción y de compresión. Los ensayos se realizaron según los métodos expuestos con anterioridad en el capítulo tres de la tesis.

Los resultados expresados a través de sus valores medios se recogen en la tabla 4-XIX. Estos resultados muestran en las tres propiedades analizadas el mismo comportamiento, ante los tratamientos experimentales. Marcando de un modo muy claro en los yesos rojos una mejora en el comportamiento mecánico tras el paso por agua, llegando a doblar los valores de resistencia a la rotura, tanto en flexión como en compresión. A nivel de dureza superficial también se experimenta una mejora, sobre un valor inicial ya de por sí alto.

Tabla 4-XIX Valores de las propiedades mecánicas en todos los casos experimentales en los yesos rojos.

	Dureza Shore C (Unidades Shore C)	Resistencia a la rotura en flexión (MPa)	Resistencia a la rotura en compresión (MPa)
R5L	72	1,2	2,5
R5A	82	2,2	5,2
R0L	70	1,2	2,7
R0A	80	2,6	6,0

Sobre los niveles en los que se mueven los valores hay que tener en cuenta que el amasado se realizó con una relación agua / yeso = 0,5 que podría haberse bajado. Se escogió este valor para poder realizar la comparación con los productos industriales que no podían descender de 0,5 en este parámetro.

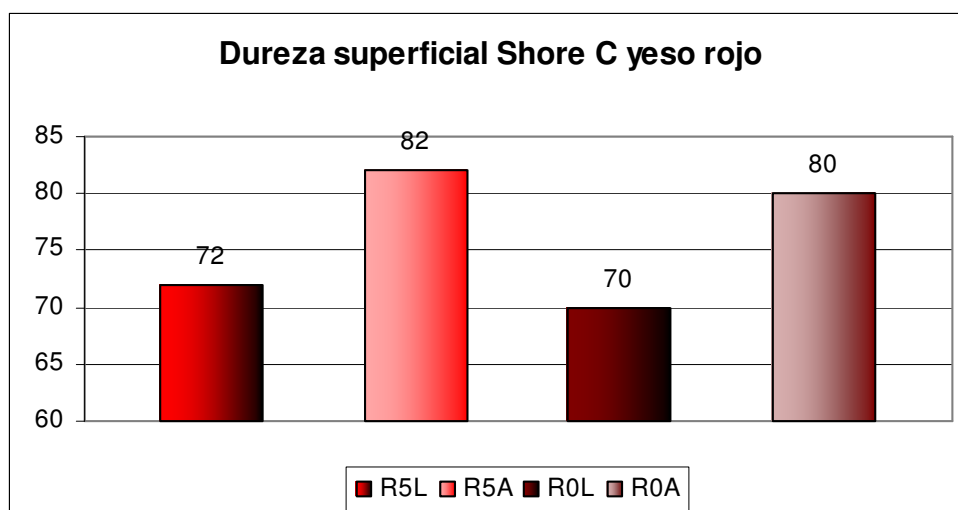


Figura 4-84. Gráfico comparativo de los resultados medios del ensayo de dureza superficial Shore C en yesos rojos.

Tabla 4-XX Comparación del efecto del tratamiento de conservación (%) sobre la dureza de los yesos rojos curados a 5 (5) y a 20 (0) semanas.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
R5	72	82	10	13,9
R0	70	80	10	14,3

Tabla 4-XXI Comparación del efecto del tiempo de conservación (%) sobre la dureza en los yesos rojos curados en laboratorio y bajo lámina de agua.

<i>Semanas</i>	<i>Cinco</i>	<i>Veinte</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
RL	72	70	-2	-2,8
RA	82	80	-2	-2,4

El efecto de mejora en la dureza superficial se sitúa en torno al 15%, dándose el citado efecto en las cinco primeras semanas. La variación producto del tiempo (que se recoge como una ligera disminución del 2,5%), está dentro de la variabilidad estadística propia de esta prueba y de este material.

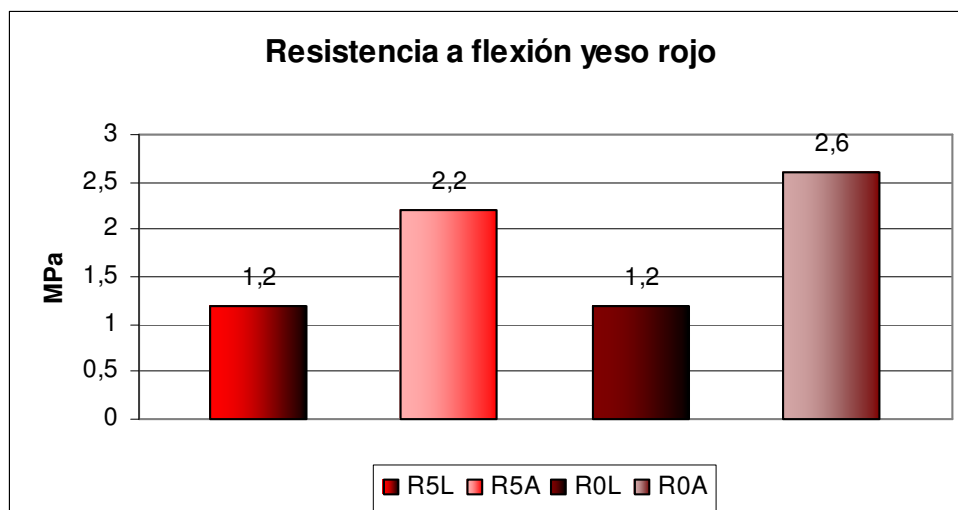


Figura 4-85. Gráfico comparativo de la resistencia a flexión en yesos rojos.

Tabla 4-XXII Efecto (%) del tratamiento de conservación sobre la resistencia a flexión en yesos rojos curados en 5 (5) y 20 (0) semanas.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
R5	1,2	2,2	1	83,3
R0	1,2	2,6	1,4	116,7

Tabla 4-XXIII Efecto (%) del tratamiento de conservación sobre la resistencia a flexión en yesos rojos curados en ambiente de laboratorio (L) y bajo lámina de agua (A).

Semanas	Cinco	Veinte	Efecto	Efecto %
RL	1,2	1,2	0	0,0
RA	2,2	2,6	0,4	18,2

La resistencia a flexión es una de las variables más significativas de este experimento, el aumento en cerca de un 85% en su valor producido por la conservación en agua revela de un modo claro la influencia de la hidratación de fases y el descenso de la porosidad en el aumento de resistencias mecánicas experimentado por los yesos rojos.

Durante el curado en laboratorio la resistencia no cambió con el tiempo, mientras que en las probetas curadas en lámina de agua sí se experimentó un aumento de la

resistencia que si bien tuvo su máximo en las cinco primeras semanas (83%), continuó aumentando hasta superar el doble de la resistencia en las probetas curadas en ambiente de laboratorio.

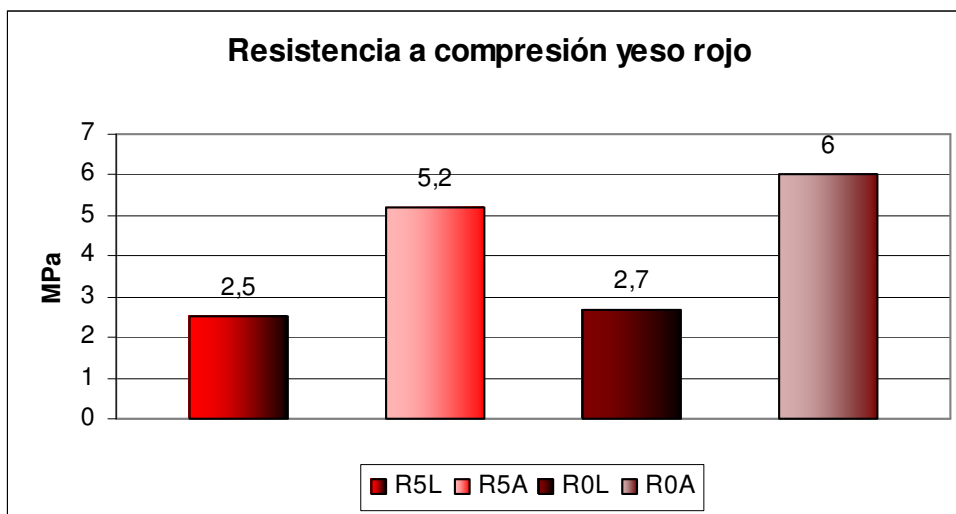


Figura 4-86. Gráfico comparativo de la resistencia en compresión en yesos rojos.

Tabla 4-XXIV Efecto (%) del tratamiento de conservación sobre los yesos rojos curados durante 5 y 20 semanas.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
R5	2,5	5,2	2,7	108,0
R0	2,7	6	3,3	122,2

Tabla 4-XXV Efecto (%) del tiempo de conservación sobre los yesos rojos curados en laboratorio y bajo lámina de agua.

Semanas	Cinco	Veinte	Efecto	Efecto %
RL	2,5	2,7	0,2	8,0
RA	5,2	6	0,8	15,4

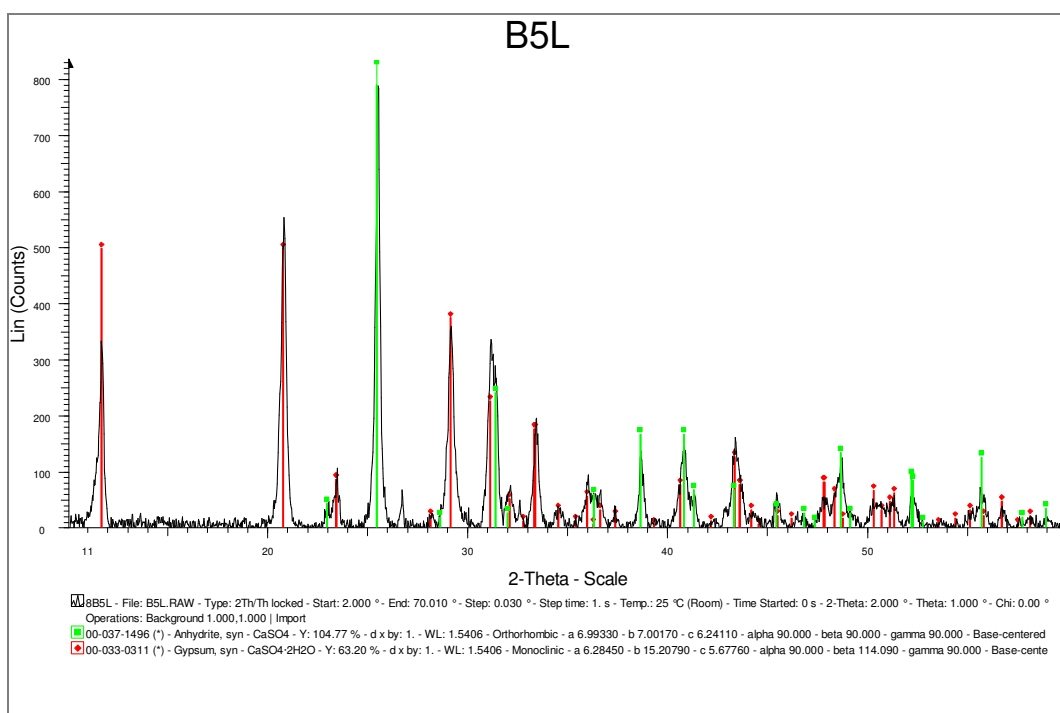
La resistencia a compresión sigue una pauta de comportamiento muy similar al de la resistencia a la flexión. Aumenta hasta más del doble de su valor tras el tratamiento con agua, continuando este efecto con el paso del tiempo, coincidiendo con la hidratación de fases observada mediante técnicas instrumentales (figura 4-69 a 4-77).

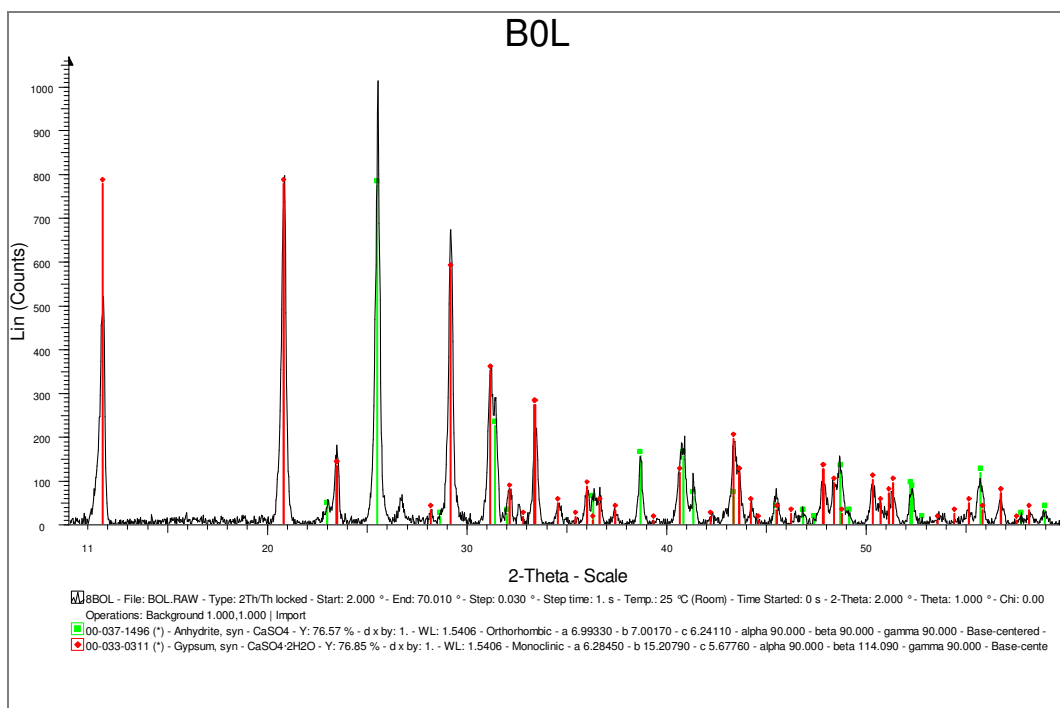
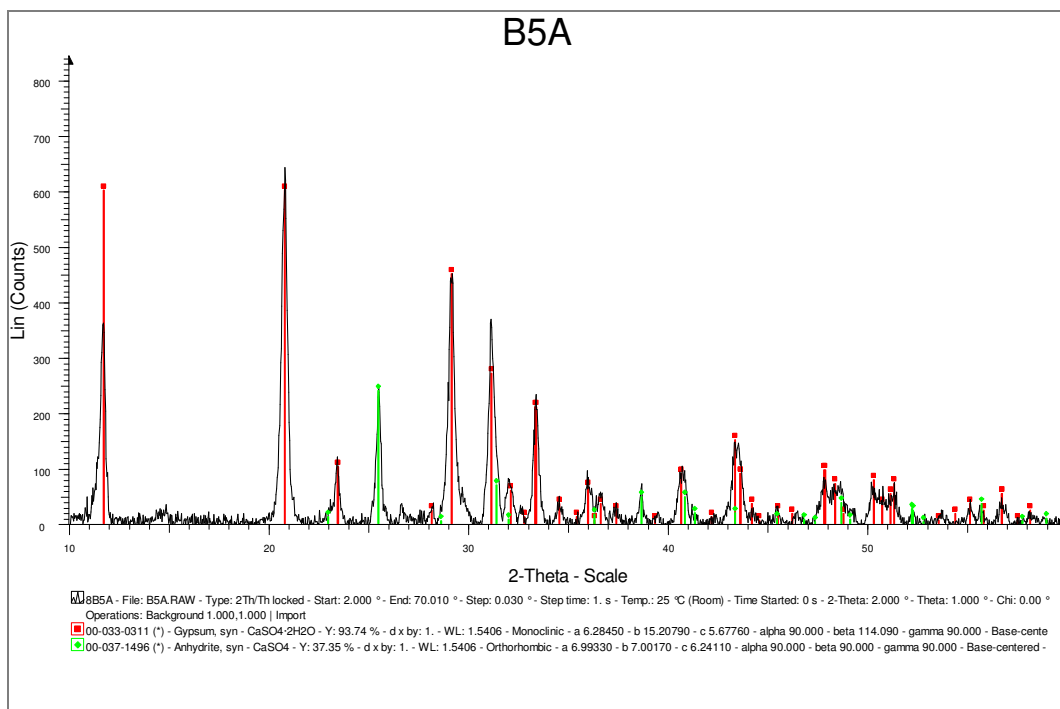
4.2.2 Yesos blancos

4.2.2.1 Análisis instrumental

Del mismo modo que se procedió con los yesos rojos, se realizaron ensayos de difracción de rayos x, para seguir la evolución de las fases principales presentes en el material durante el proceso experimental.

Tenemos cuatro casos, según el diseño de dos variables a dos niveles: curado en laboratorio (L) o en agua (A), durante cinco (5) o veinte semanas (0).





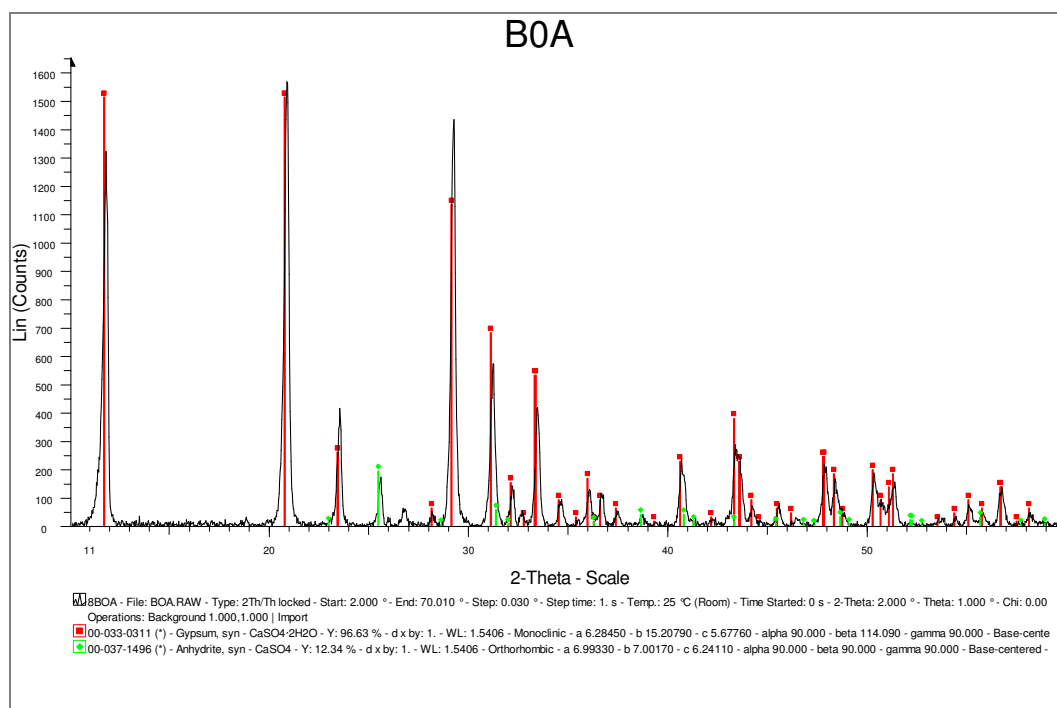
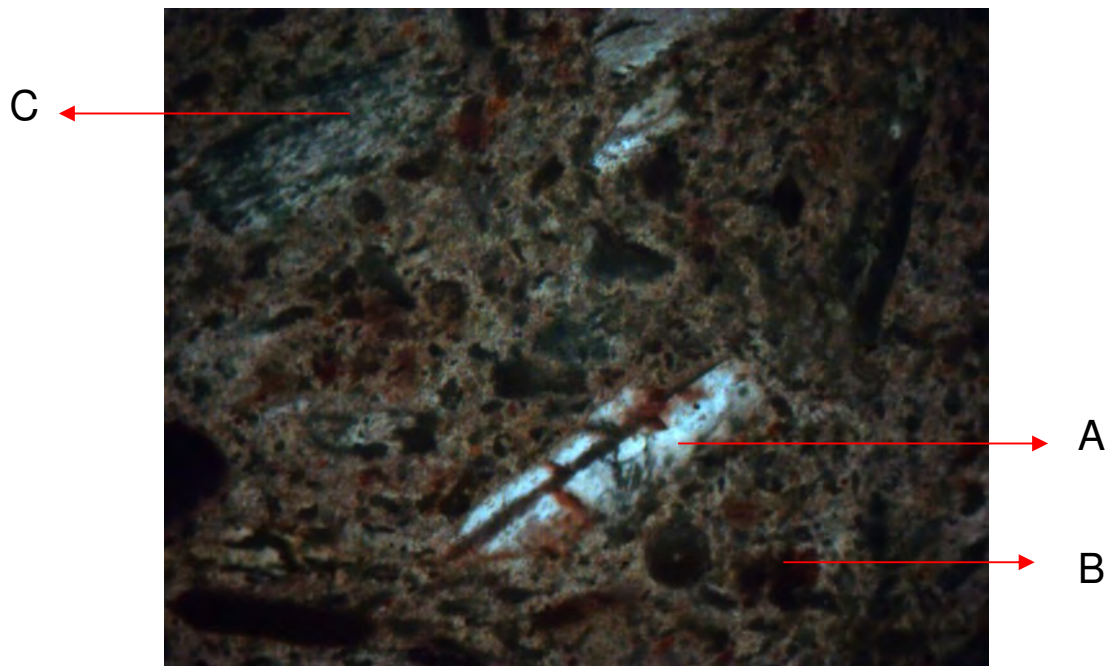


Figura 4-87. Serie comparativa de los cuatro diagramas correspondientes a los cuatro casos experimentales en los yesos blancos. Se marca en rojo el yeso y en verde la anhidrita.

Se puede observar, como sucedía en los yesos rojos, que en los casos curados en laboratorio la composición principal es una mezcla de anhidrita y yeso, mientras que en los casos curados bajo lámina de agua, es decir en un régimen favorable a la hidratación, toda la anhidrita se transforma en yeso.

Los silicatos existentes, tanto arcillas como sílice, no aparecen en los diagramas, porque no tienen suficiente cristalinidad, porque en las observaciones y análisis efectuados mediante microscopía su presencia es superior al 5%, que es el límite de apreciación de la difracción de rayos X.

Mediante microscopía de polarización y microscopía electrónica de barrido se pueden apreciar cristales de anhidrita en proceso de transformación a yeso, y masas arcillosas con morfologías de hidratación.



**Figura 4-88. Micrografía MEB de la muestra B5L (blanco curado en laboratorio cinco semanas), en la que se observan sobre una matriz de yeso fraguado cristales de anhídrita en distinto estado de transformación a yeso (A y C), y masas arcillosas (B).
Nícoles paralelos. 40x**

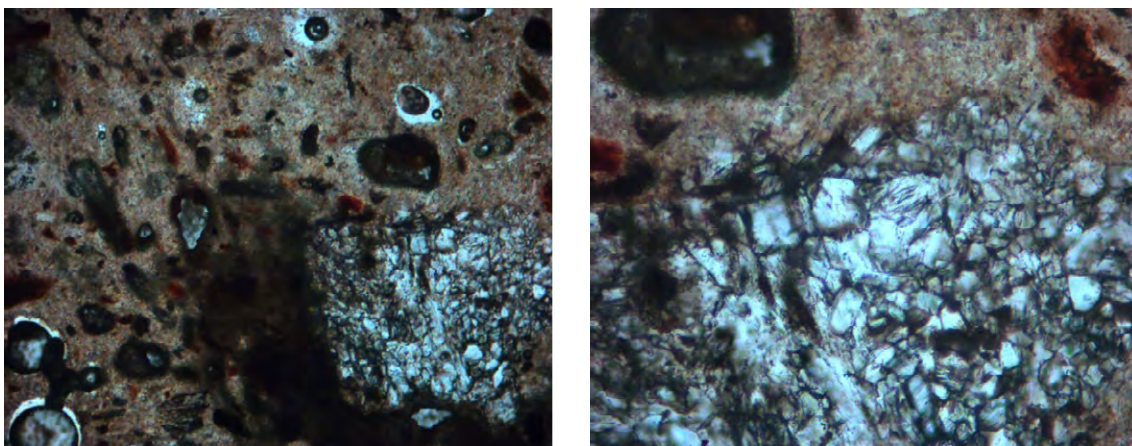


Figura 4-89. Micrografías de la muestra B5A (blanco curado en agua durante cinco semanas), en la que se detalla en la imagen de la derecha un cristal de anhídrita en transformación a yeso. Nícoles paralelos 40x y 100x.

A las veinte semanas en las probetas curadas en laboratorio todavía se reconocen cristales de anhídrita, que coexisten con una masa de yeso y con algunos en proceso de transformación.

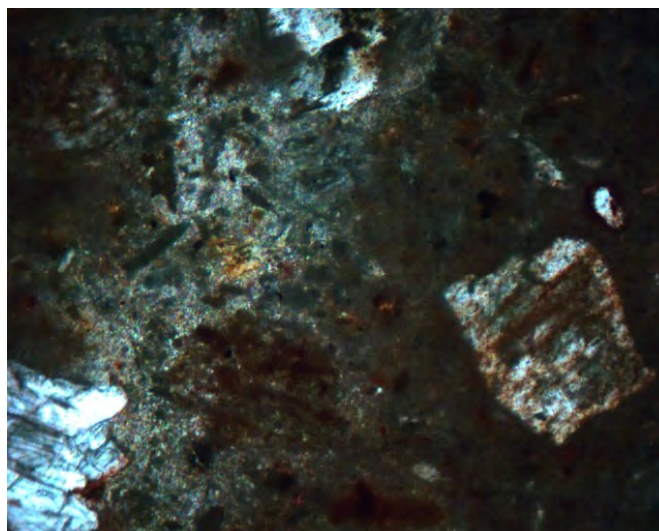


Figura 4-90. Micrografía MOP de la muestra B0L (veinte semanas en laboratorio), en la que se aprecian dos grandes masas de anhidrita con distinta textura.

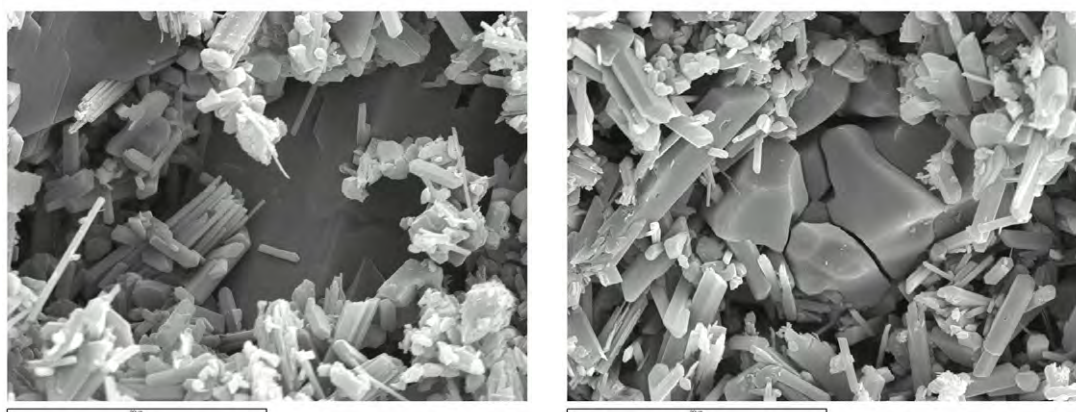


Figura 4-91. Imágenes de MEB de la muestra B0L, en las que se observan aspectos diferentes de anhidritas y yesos. La imagen de la derecha muestra una placa de anhidrita al fondo.



Figura 4-92. Micrografía MEB de la muestra B0L en la que se observan cristales de yeso sobre una antigua masa de anhidrita.

En algunos casos, incluso, se puede apreciar con cierta nitidez el fenómeno de la hidratación de las tablas de anhidrita en yeso. De las observaciones y análisis realizados se puede decir que el fraguado se produce en un primer momento en los cristales pequeños de anhidrita por disolución y precipitación de yeso, y en los cristales grandes por disolución parcial, y transformación coloidal, siendo este sistema de fraguado más lento y por eso se produce con el paso del tiempo, en las probetas sometidas a un curado en agua.

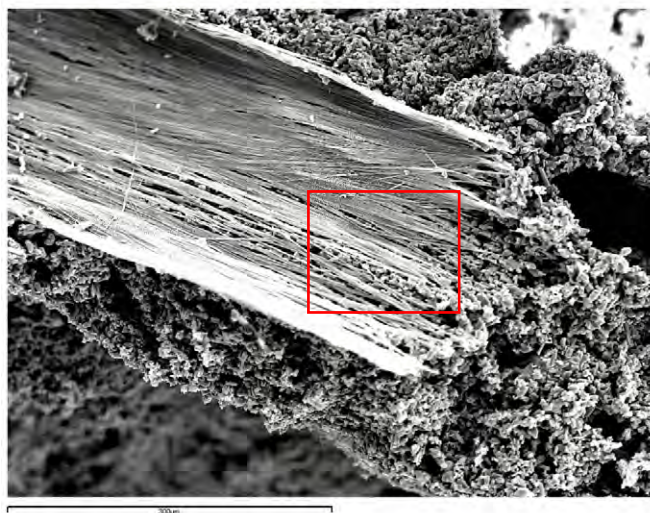


Figura 4-93. Micrografía MEB, de un cristal de anhidrita en transformación a yeso en una probeta de la serie B0A. La zona recuadrada en rojo se amplía a continuación con la serie de tres imágenes siguientes.

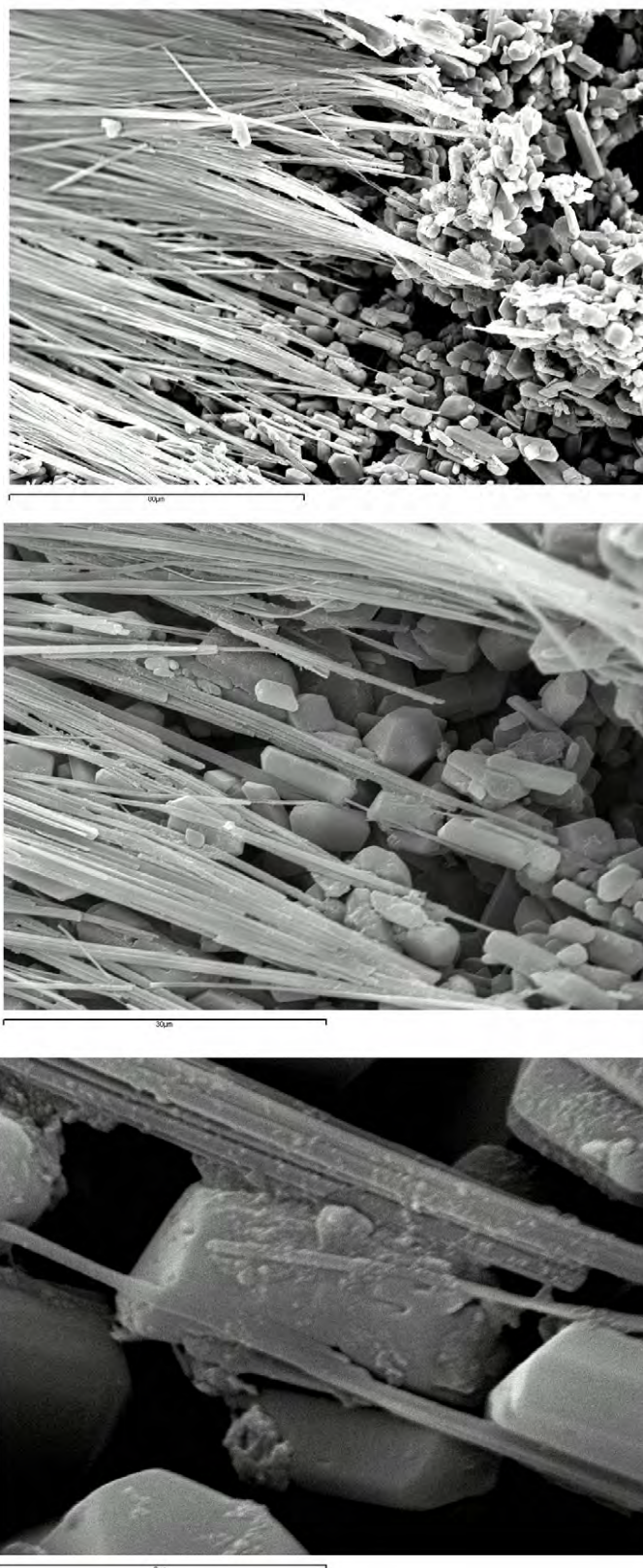
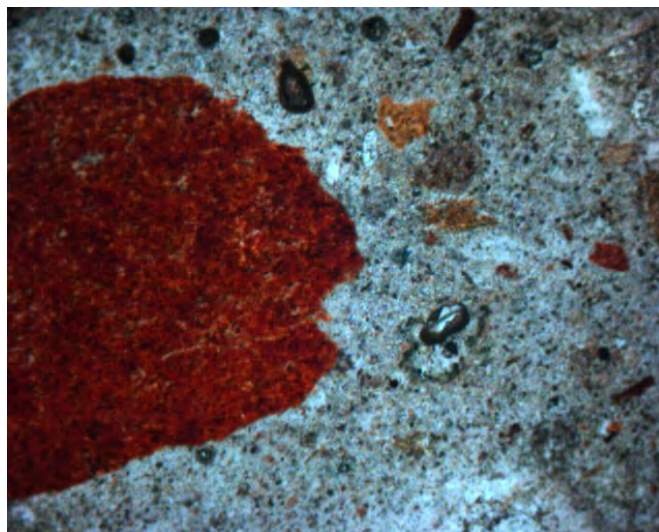


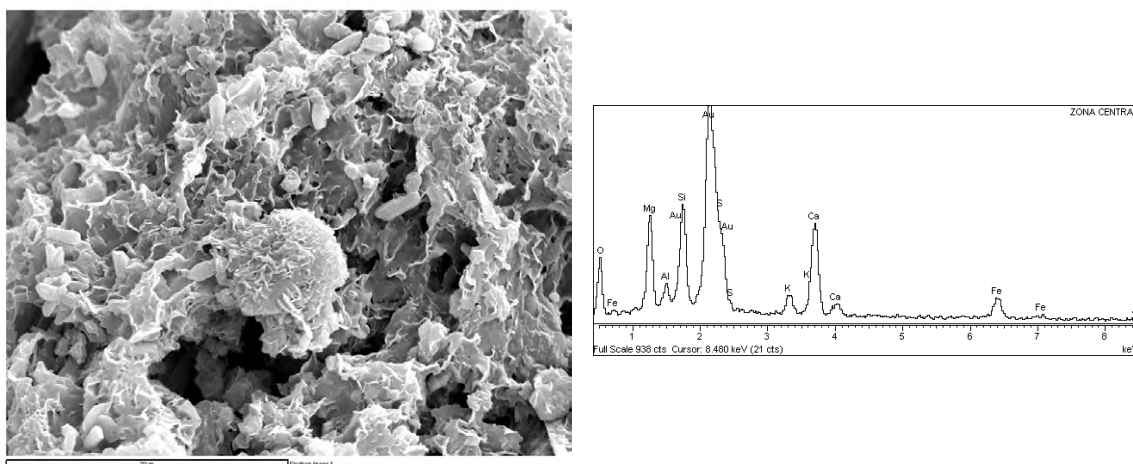
Figura 4-94. Serie de Micrografías en ampliación de la figura 5-93, en la que se puede observar el proceso a través del cuál se va transformando la anhidrita (haces fasciculares en hidratación) a yeso (prismas ideomorfos).

Los silicatos activados también están presentes en estas muestras y se pueden observar por microscopía, tanto de polarización, como electrónica.



**Figura 4-95. Micrografía MOP de la muestra B0A (blanco, veinte semanas en agua).
Nícoles paralelos. 40x-**

En la fotografía de la figura 4-93 se observa una gran mancha de silicatos con textura de hidratación en color rojo intenso, sobre una matriz de pequeños cristales de yeso. Se puede apreciar la nitidez del contacto entre ambas regiones (yesos y silicatos).



**Figura 4-96. Micrografía MEB y microanálisis EDAX de una masa de silicatos magnésicos
con textura esponjosa, probablemente de hidratación en la muestra B0A.**

4.2.2.2 Medida de propiedades físicas en los yesos blancos

Los valores medios de las propiedades físicas en las probetas del ensayo físico de hidraulicidad en yesos blancos son las siguientes:

Tabla 4-XXVI: Resultados medios de las propiedades físicas determinadas

	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad real (g/cm ³)	Porosidad accesible (%)	Porosidad absoluta (%)	Coefficiente absorción (%)	Módulo de saturación (%)
B5L	1,32	2,56	38	48	29	76
B5A	1,38	2,36	29	42	21	70
B0L	1,32	2,56	41	48	31	85
B0A	1,36	2,38	31	43	23	72

En líneas generales, el comportamiento en las pruebas físicas ha sido muy similar en los yesos blancos al observado en los yesos rojos. Siguiendo el mismo patrón experimental, en el que se reduce la porosidad y aumenta la densidad aparente debido a la transformación anhidrita-yeso que se deduce de los análisis de caracterización de fases expuestos con anterioridad. Esta transformación también se ve reflejada en la disminución de la densidad real, al transformarse una fase menos densa en otra de mayor densidad. Los datos de coeficiente de absorción, porosidad absoluta y módulo de saturación son consistentes con los de densidad aparente y porosidad accesible.

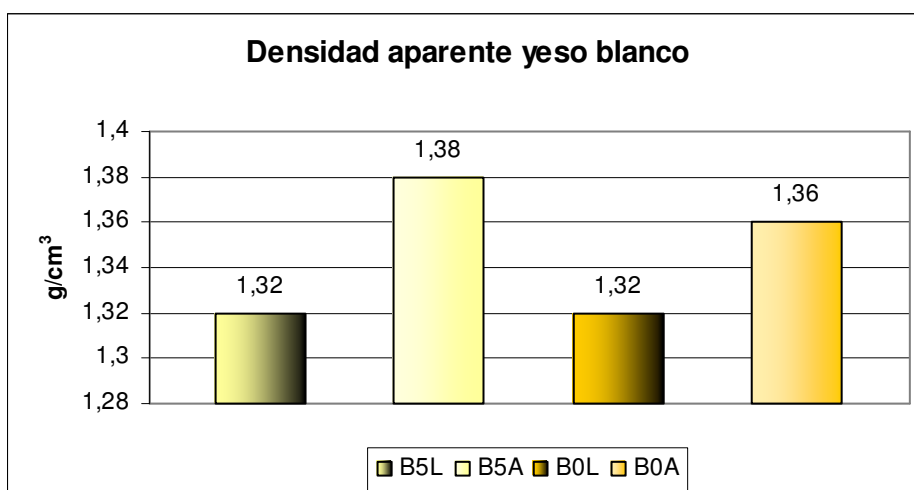


Figura 4-97. Gráfico comparativo de la densidad aparente en yesos blancos.

Tabla 4-XXVII: Efecto (%) del tratamiento de conservación sobre la densidad aparente en los yesos blancos a las 5 (5) y a las 20 (0) semanas.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
B5	1,32	1,38	0,06	4,5
B0	1,32	1,36	0,04	3,0

Tabla 4-XXVIII: Efecto (%) del tiempo de conservación sobre la densidad aparente en los yesos blancos curados en ambiente de laboratorio (L) o bajo lámina de agua (A).

<i>Semanas</i>	<i>Cinco</i>	<i>Veinte</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
BL	1,32	1,32	0	0,0
BA	1,38	1,36	-0,02	-1,4

La densidad aparente aumenta en los casos de curado en agua, debido a la reducción de la porosidad accesible al agua según se verá más adelante, por la incorporación de nuevas fases hidratadas. Todo este efecto se produce en las cinco primeras semanas del experimento.

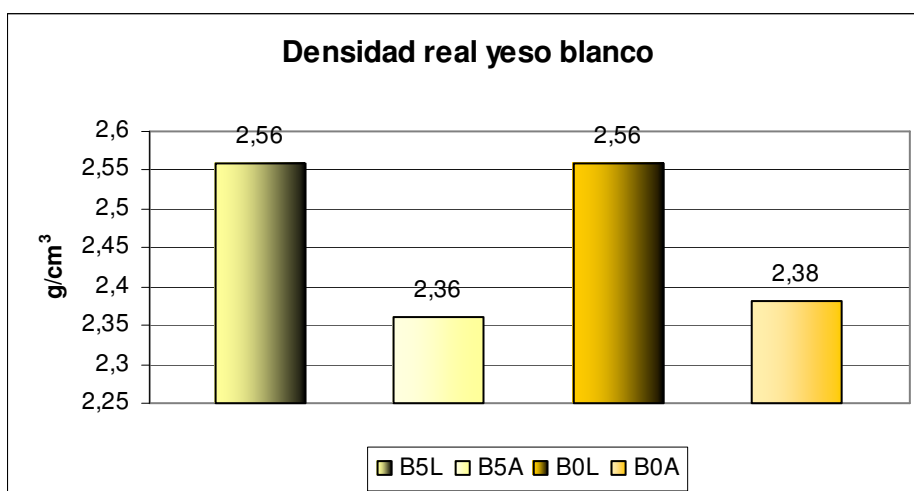


Figura 4-98. Gráfico comparativo de la densidad real en yesos blancos.

Tabla 4-XXIX: Efecto (%) del tratamiento de conservación sobre la densidad aparente en los yesos blancos a las 5 (5) y a las 20 (0) semanas.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
B5	2,56	2,36	-0,2	-7,8
B0	2,56	2,38	-0,18	-7,0

Tabla 4-XXX: Efecto (%) del tiempo de conservación sobre la densidad real en los yesos blancos curados en ambiente de laboratorio (L) o bajo lámina de agua (A).

<i>Semanas</i>	<i>Cinco</i>	<i>Veinte</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
BL	2,56	2,56	0	0,0
BA	2,36	2,26	-0,1	-4,2

La densidad real disminuye por efecto de la transformación anhidrita-yeso, al ser menos denso este último por incorporar agua en su estructura. Lo mismo sucede con las fases hidratadas de los silicatos magnésicos, que además muestran un aspecto esponjoso (figura 4-96).

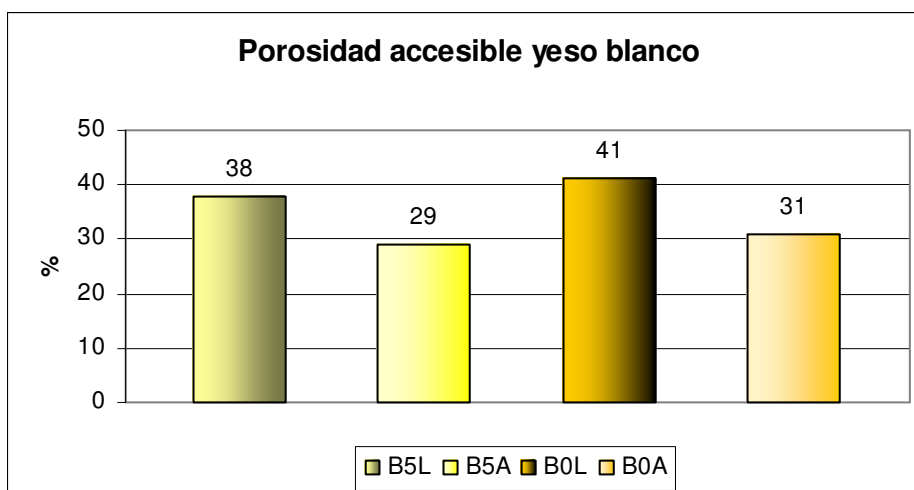


Figura 4-99. Gráfico comparativo de la porosidad accesible en yesos blancos

Tabla 4-XXXI: Efectos (%) del tratamiento de conservación sobre la porosidad accesible en yesos blancos a las 5 (5) y a las 20 (0) semanas.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
B5	38	29	-9	-23,7
B0	41	31	-10	-24,4

Tabla 4-XXXII: Efectos (%) del tiempo de conservación sobre la porosidad accesible en yesos con curado en laboratorio (L) y bajo lámina de agua (A).

<i>Semanas</i>	<i>Cinco</i>	<i>Veinte</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
BL	38	41	3	7,9
BA	29	31	2	6,9

La porosidad accesible al agua se reduce notablemente con el tratamiento de curado en agua, debido a que la hidratación de las anhidritas y de otras fases hidráulicas provoca un cierre de la comunicación entre los poros abiertos. Este efecto se deja sentir desde las cinco primeras semanas bajo lámina de agua.

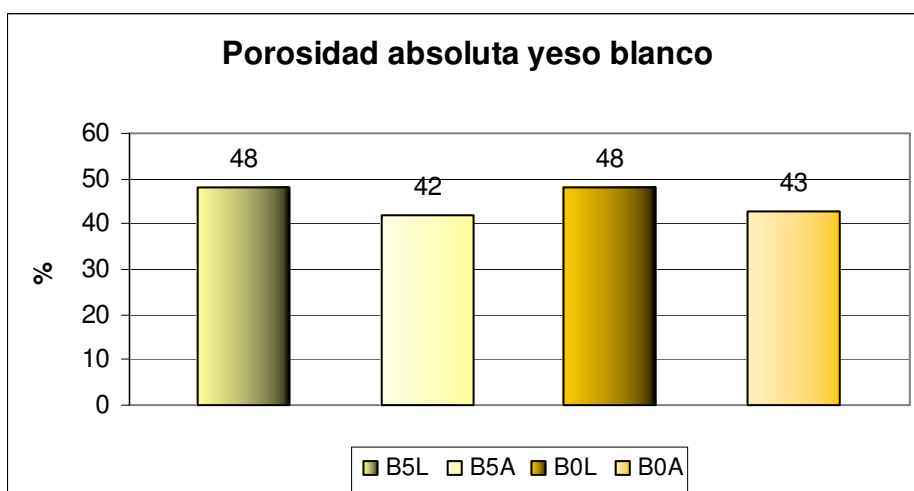


Figura 4-100. Gráfico comparativo de la porosidad absoluta en yesos blancos

Tabla 4-XXXIII: Efectos (%) del tratamiento de conservación sobre la porosidad absoluta en yesos blancos a las 5 (5) y a las 20 (0) semanas.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
B5	48	42	-6	-12,5
B0	48	43	-5	-10,4

Tabla 4-XXXIV: Efectos (%) del tiempo de conservación sobre la porosidad absoluta en yesos rojos curados en laboratorio (L) y bajo lámina de agua (A).

<i>Semanas</i>	<i>Cinco</i>	<i>Veinte</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
BL	48	48	0	0,0
BA	42	43	1	2,4

En la porosidad absoluta o total también se experimenta un descenso en las cinco primeras semanas tras el tratamiento de curado en agua.

Teniendo en cuenta que la porosidad total es la suma de los poros abiertos y los cerrados se puede deducir que para B5L, si la porosidad abierta es de 38% y la total de 48% la porosidad cerrada deben suponer un 10%, y como para B5A, el mismo reparto indica que la porosidad total es 42%, la accesible 29 y la cerrada 13%.

Con estos datos se puede ver que la porosidad cerrada prácticamente aumenta ligeramente (3% de diferencia total) con el tratamiento de conservación en agua. Debido a que la incorporación de nuevos cristales puede dejar poros no comunicados en el interior de las probetas.

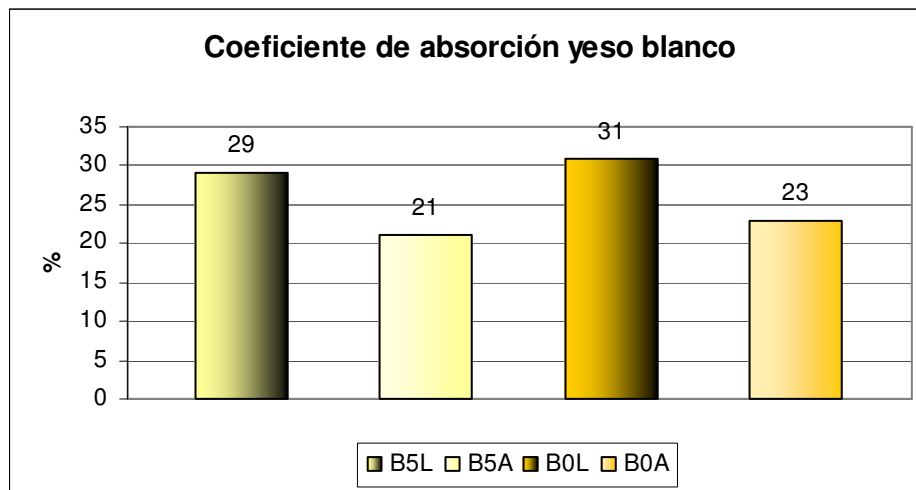


Figura 4-101. Gráfico comparativo del coeficiente de absorción en yesos blancos

Tabla 4-XXXV: Efectos (%) del tratamiento de conservación en el coeficiente de absorción de yesos blancos curados durante 5 (5) y 20 (0) semanas

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
B5	29	21	-8	-27,6
B0	31	23	-8	-25,8

Tabla 4-XXXVI: Efectos (%) del tiempo de conservación en el coeficiente de absorción de yesos blancos curados en ambiente de laboratorio (L) y bajo lámina de agua (A).

Semanas	Cinco	Veinte	Efecto	Efecto %
BL	29	31	2	6,9
BA	21	23	2	9,5

El comportamiento del coeficiente de absorción está muy relacionado con el de la porosidad accesible, del que es variable pareja.

Como se puede ver en el gráfico de la figura 4-101 y en las tablas de efectos, el descenso de casi un 30% en valores relativos (8% en valor total), se produce con el tratamiento de curado en agua durante las cinco primeras semanas.

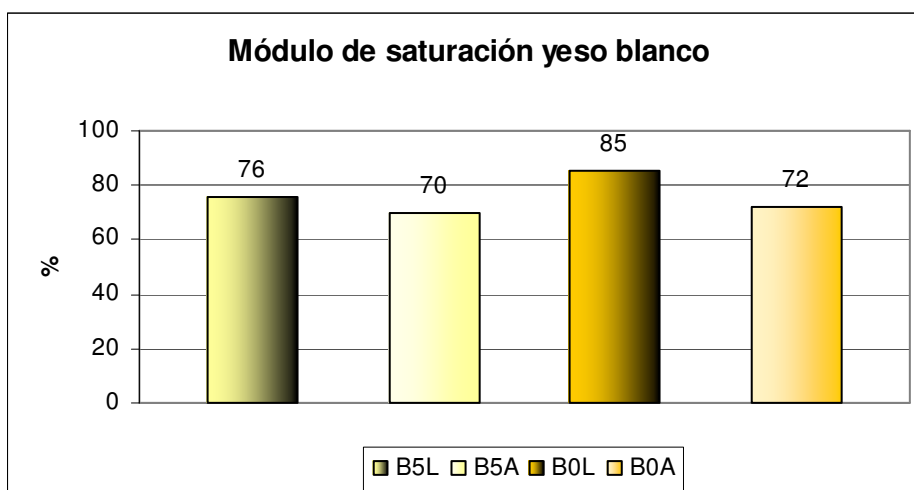


Figura 4-102. Gráfico comparativo del módulo de saturación en yesos blancos

Tabla 4-XXXVII: Efectos (%) del tratamiento de conservación sobre el módulo de saturación en yesos blancos.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
B5	76	70	-6	-7,9
B0	85	72	-13	-15,3

Tabla 4-XXXVIII: Efectos (%) del tiempo de conservación sobre el módulo de saturación en yesos blancos.

Semanas	Cinco	Veinte	Efecto	Efecto %
BL	76	85	9	11,8
BA	70	72	2	2,9

El módulo de saturación, como ocurría en los yesos rojos, ofrece datos coherentes con las anteriores variables. Descendiendo a niveles inferiores al 75%, valor que se considera de riesgo ante fenómenos de deterioro por heladicidad, tras el tratamiento de curado en lámina de agua.

4.2.2.3 Medida de propiedades mecánicas en los yesos blancos

Las propiedades mecánicas ensayadas en las series de probetas de los casos experimentales han sido la dureza superficial, la resistencia a la flexión y a la compresión. Los valores medios de los ensayos se muestran a continuación en la siguiente tabla:

Tabla 4-XXXIX Tabla resumen de propiedades mecánicas en yesos blancos curados durante cinco y veinte semanas en laboratorio y bajo lámina de agua.

	Dureza Shore C (Unidades Shore C)	Resistencia a la rotura en flexión (MPa)	Resistencia a la rotura en compresión (MPa)
B5L	77	1,5	3,8
B5A	83	3,1	6,3
B0L	75	1,9	3,8
B0A	82	2,8	5,8

Como ocurría en los ensayos sobre los yesos rojos, en los blancos el comportamiento mecánico se ve muy mejorado en los casos de curado en agua, es decir en régimen favorable a la hidratación total del yeso tradicional, producido por la transformación completa de anhidritas en yesos, y el fraguado de fases hidráulicas de base silicatada. Estos cambios dan lugar al cierre de la porosidad accesible según se ha visto con anterioridad (figura 4-99), lo cual favorece mucho a los valores de las resistencias mecánicas al obstaculizar el desarrollo de fisuras a favor de las cuales se producen los colapsos. Esto se aprecia en la superficie (dureza), y en el interior (flexión y compresión).

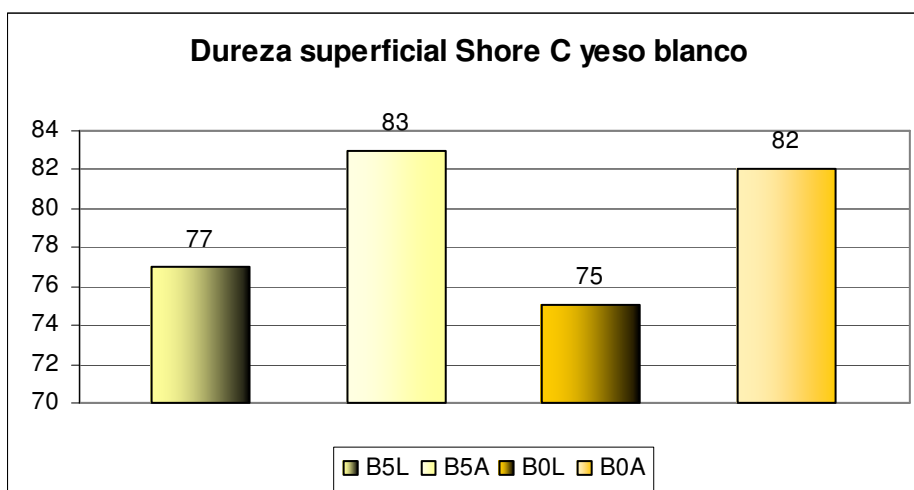


Figura 4-103. Gráfico comparativo de la dureza superficial en yesos blancos

Tabla 4-XL: Comparación del efecto del tratamiento de conservación (%) sobre la dureza de los yesos blancos curados a 5 (5) y a 20 (0) semanas.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
B5	77	83	6	7,8
B0	75	82	7	9,3

Tabla 4-XLI: Comparación del efecto del tiempo de conservación (%) sobre la dureza en los yesos blancos curados en laboratorio y bajo lámina de agua.

Semanas	Cinco	Veinte	Efecto	Efecto %
BL	77	75	-2	-2,6
BA	83	82	-1	-1,2

La dureza superficial sube con el tratamiento de agua un 8% en las cinco primeras semanas, situando su valor en más de 80 unidades Shore C, lo que supone un resultado de buena dureza.

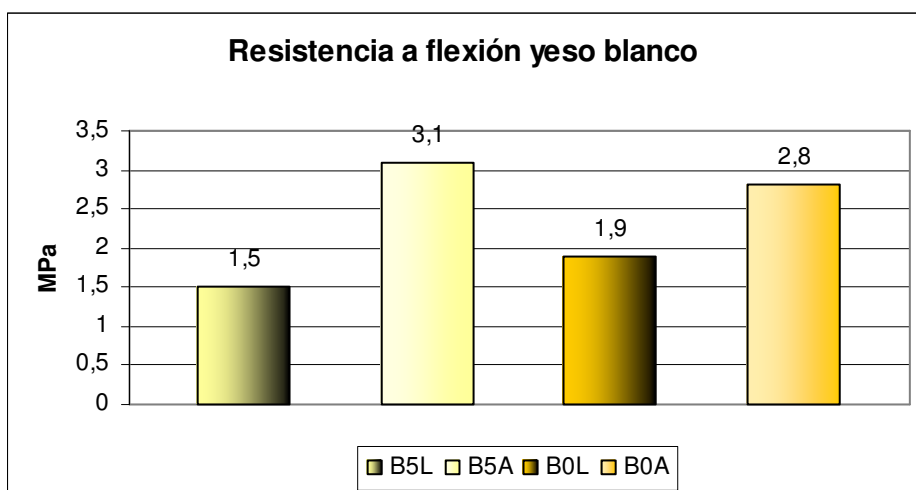


Figura 4-104. Gráfico comparativo de la resistencia a flexión en yesos blancos

Tabla 4-XLII: Efecto (%) del tratamiento de conservación sobre la resistencia a flexión en yesos blancos curados en 5 (5) y 20 (0) semanas.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
B5	1,5	3,1	1,6	106,7
B0	1,9	2,8	0,9	47,4

Tabla 4-XLIII: Efecto (%) del tratamiento de conservación sobre la resistencia a flexión en yesos blancos curados en ambiente de laboratorio (L) y bajo lámina de agua (A).

Semanas	Cinco	Veinte	Efecto	Efecto %
BL	1,5	1,9	0,4	26,7
BA	3,1	2,8	-0,3	-9,7

La resistencia a flexión es un ensayo en el que las probetas, al igual que ocurría en los yesos rojos llegan a doblar los resultados tras el tratamiento de curado bajo lámina de agua en las cinco primeras semanas, debido al papel beneficioso para esta variable de la hidratación completa de la anhidrita y el sellado de porosidad accesible que implica.

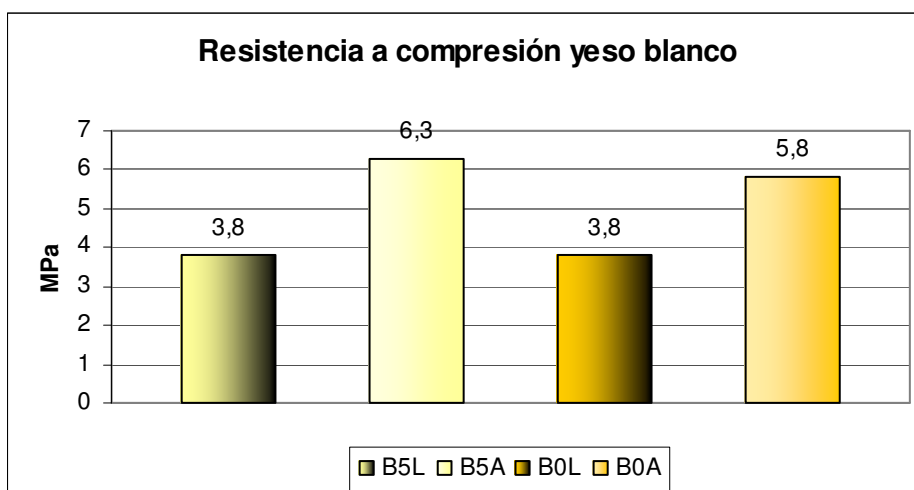


Figura 4-105. Gráfico comparativo de la resistencia a compresión en yesos blancos

Tabla 4-XLIV: Efecto (%) del tratamiento de conservación sobre la resistencia a compresión en los yesos blancos curados durante 5 y 20 semanas.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
B5	3,8	5,8	2	52,6
B0	3,8	5,8	2	52,6

Tabla 4-XLV: Efecto (%) del tiempo de conservación sobre la resistencia a compresión en los yesos blancos curados en laboratorio y bajo lámina de agua.

Semanas	Cinco	Veinte	Efecto	Efecto %
BL	3,8	3,8	0	0,0
BA	6,3	5,8	-0,5	-7,9

En la resistencia a compresión la mejora también es muy notable, aunque menor que en flexión y que en el caso de los yesos rojos.

El efecto principal se produce debido al tratamiento de conservación en las cinco primeras semanas.

4.2.3 Escayola y yeso industriales

4.2.3.1 Análisis instrumental

Cuatro series de probetas de productos industriales fueron sometidas al ensayo físico de hidráulidad: fueron dos series de escayola y dos series de yeso, a las que se les aplicó la conservación bajo lámina de agua durante cinco semanas. Tras este tratamiento, se les realizaron análisis composicionales de fases mediante técnicas instrumentales, pruebas físicas y pruebas mecánicas.

Tras estudiar los datos de los ensayos sobre estas cuatro series, se decidió no proseguir el experimento durante más tiempo ya que no se encontraron fases susceptibles de hidratarse y por lo tanto cambiar el comportamiento físico o mecánico de las probetas.

Se presentan a continuación los datos de las series de escayola (E5L y E5A), y de yeso (Y5L y Y5A).

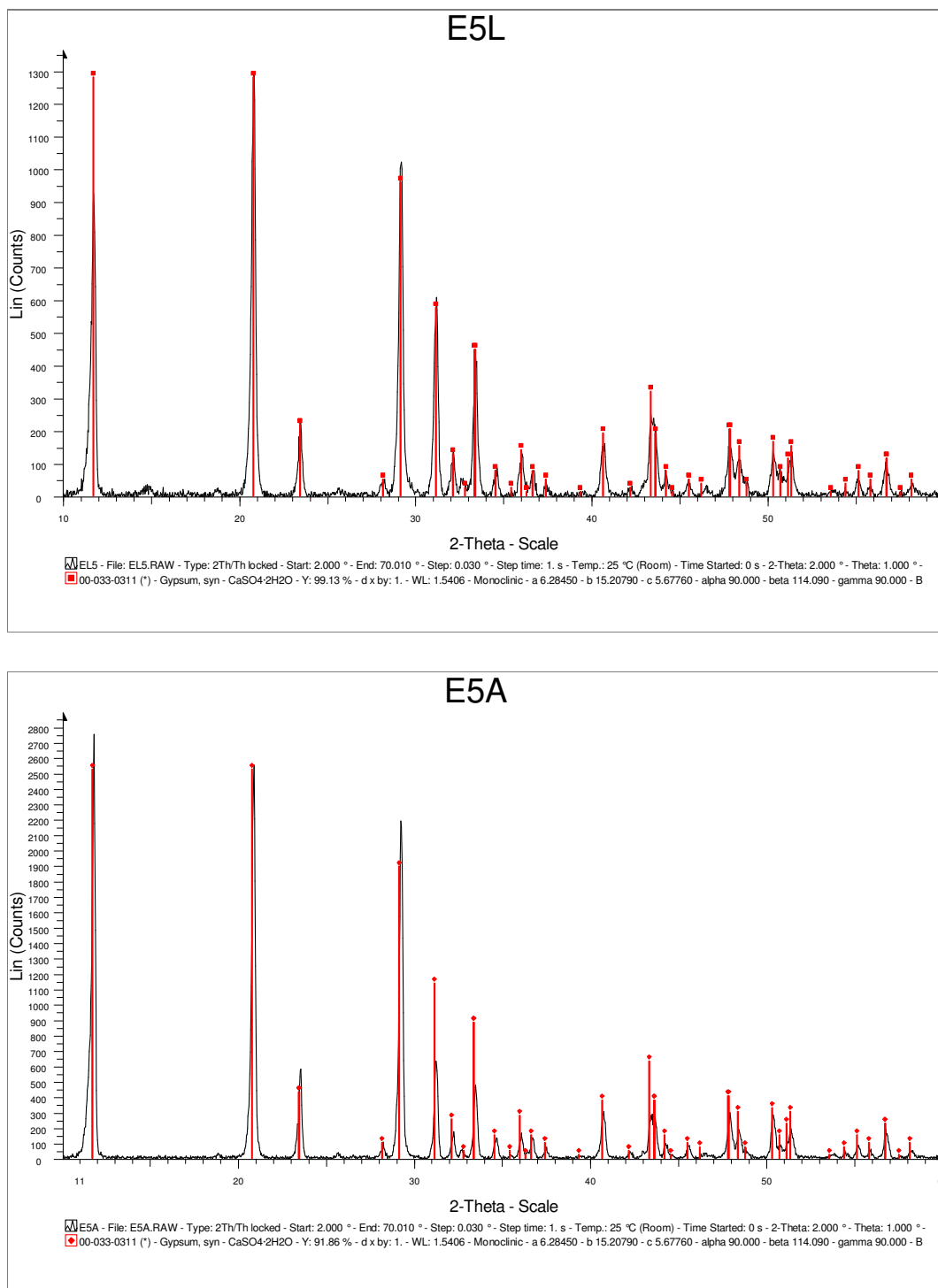


Figura 4-106. Serie comparativa de los difractogramas correspondientes a las muestras de escayola sometida a tratamiento de curado en laboratorio o en agua, durante cinco semanas. Se marca en rojo el yeso.

Como se puede comprobar en los diagramas de la figura 4-106 el yeso es la única fase presente, y no se observa variación alguna en cuanto a fases cristalinas en la serie sometida a tratamiento de curado bajo lámina de agua.

Este dato se confirma en las observaciones tomadas por microscopía, tanto de polarización (figura 4-107) como electrónica (figura 4-108), en las que sólo se ha podido reconocer yeso como único mineral en todas las imágenes tomadas y analizadas, sin ver ninguna variación significativa en las muestras curadas bajo lámina de agua respecto a las curadas en el laboratorio.

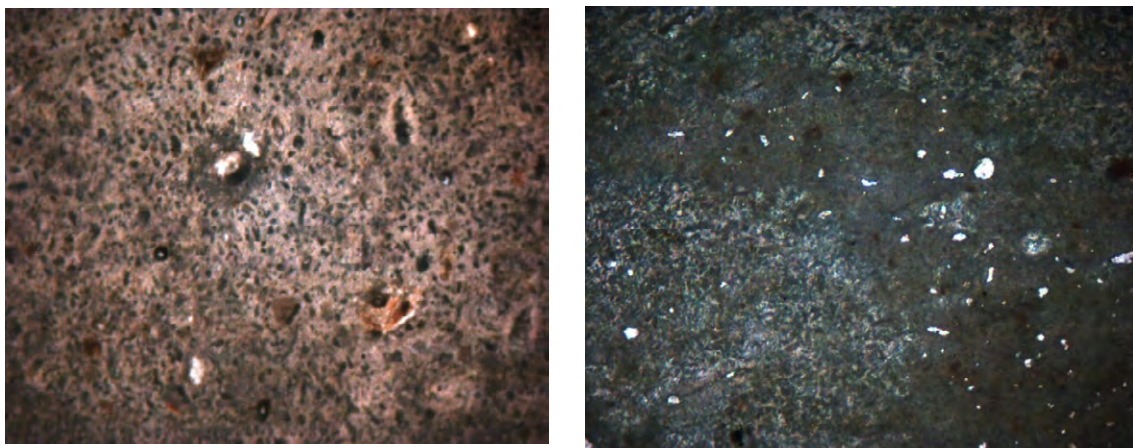


Figura 4-107. Micrografías MOP de la muestra E5L (izquierda) y E5A (derecha), en las que se aprecian pequeños cristales de yeso superpuestos formando un continuo salpicado de masas en las que se acumulan masas de cristales apelmazados. También se pueden observar algunos poros ocluidos (manchas blancas) y una porosidad comunicada general entre los cristales. Nícoles paralelos. 40x.

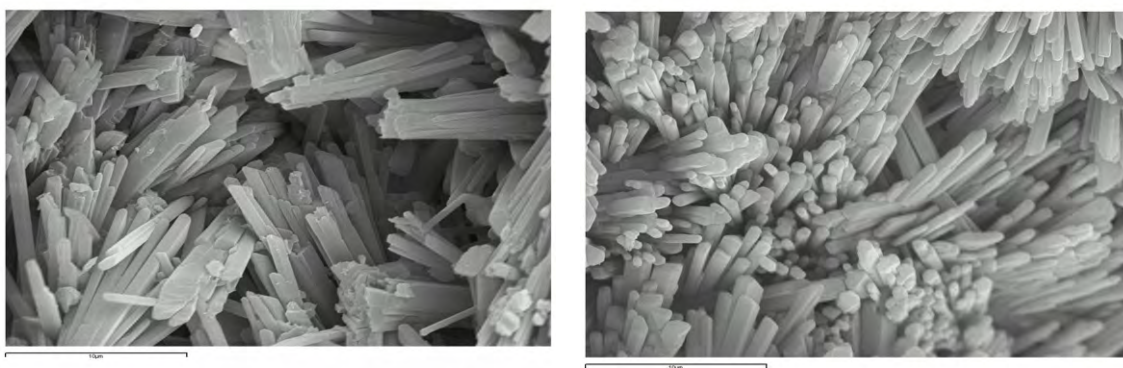


Figura 4-108. Micrografías MEB, de E5L (izquierda) y de E5A (derecha).

Por microscopía electrónica se pueden advertir escasas diferencias en el hábito entre los dos casos experimentales. La única fase presente es yeso.

En el caso de las series de yeso (Y5L y Y5A) se detecta una cierta cantidad de basanita que queda sin hidratar en el yeso curado en laboratorio y que se transforma casi toda a yeso en el curado bajo lámina de agua:

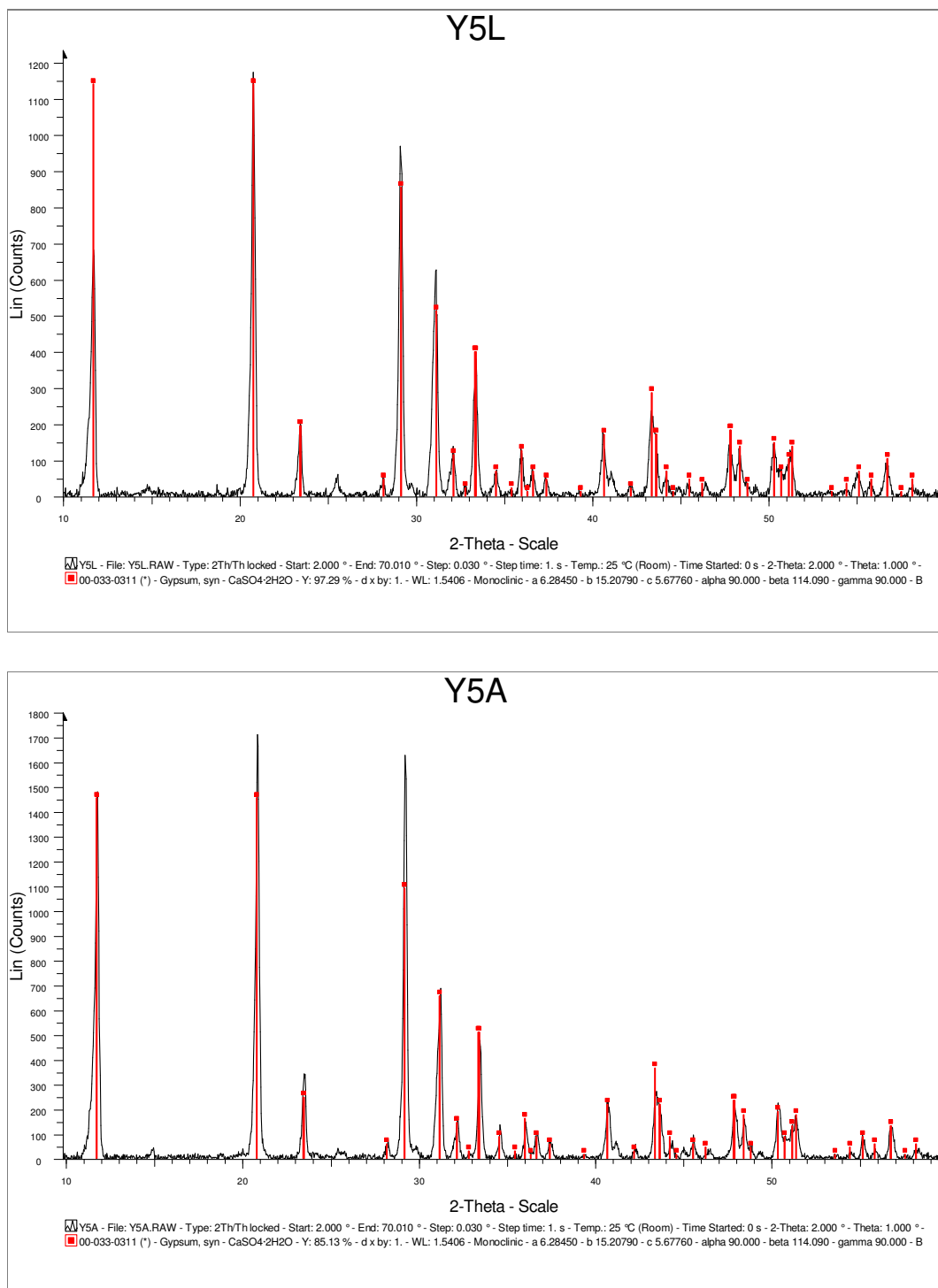


Figura 4-109. Serie comparativa de diagramas de difracción de rayos x de los yesos industriales curados en laboratorio y bajo lámina de agua. Se marca en rojo el yeso.

Esta pequeña porción de semihidrato puede haberse quedado sin fraguar debidamente en el caso Y5L, debido a que la relación empleada para el amasado a saturación (Agua / Yeso = 0,5), es ligeramente escasa para la correcta mezcla del yeso (precisaría más agua), quedando algunos cristales sin ser envueltos por el agua

con un sistema de mezcla manual, como fue el que se empleó⁴. Esto se puede comprobar en el microscopio de polarización. En la figura 4-110 se recogen imágenes de las muestras:

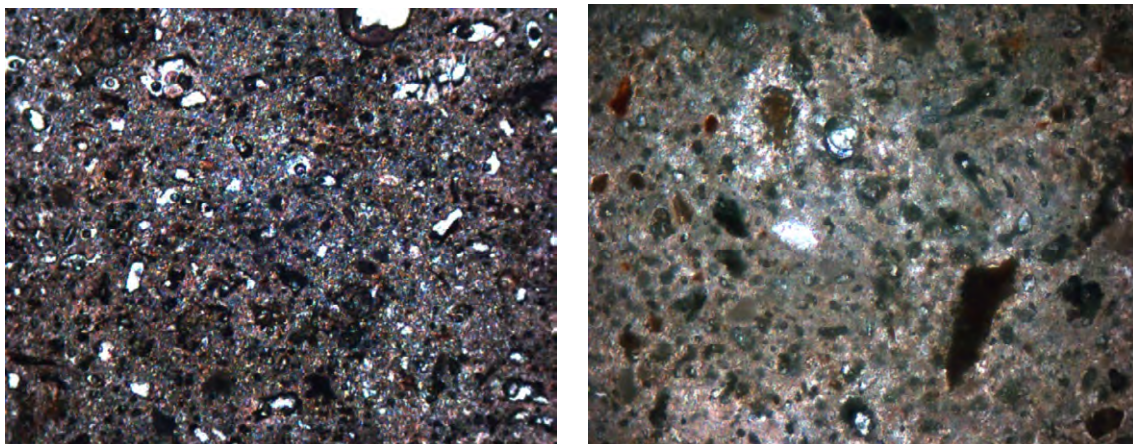


Figura 4-110. Micrografías MOP de Y5L (izquierda) y de Y5A (derecha).

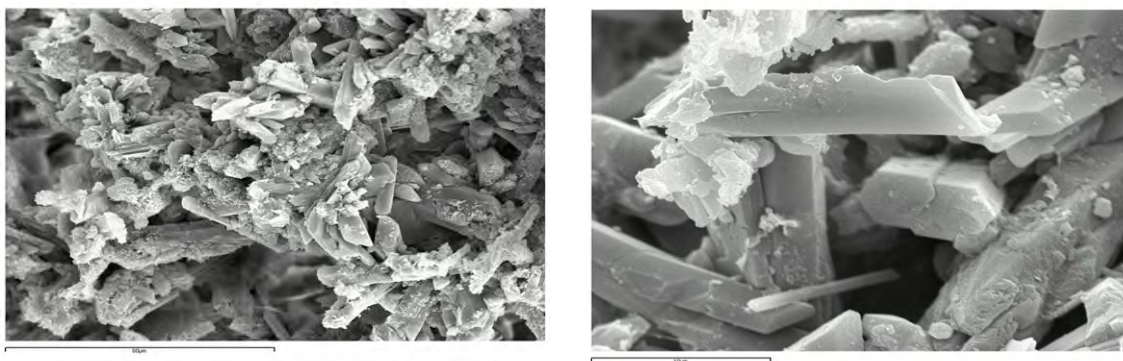


Figura 4-111. Micrografías MEB de Y5L y de Y5A (derecha, más detallada), en la que se muestran el hábito general de las muestras.

En las observaciones de microscopía electrónica se pueden advertir diferencias entre las escayolas (muy puras) y los yesos, que contienen pequeñas cantidades de impurezas inactivas. En general el aspecto es más poroso, probablemente debido a las dificultades de amasado citadas con anterioridad. También la textura general y el hábito particular de los cristales es distinto y a su vez distintos de los encontrados en los yesos tradicionales, tanto en los rojos (figura 4-75 por ejemplo) como en los blancos.

⁴ El método de amasado escogido fue el más indicado para los yesos tradicionales, y con él, por coherencia se realizaron las amasadas con los yesos y escayolas industriales. También la relación agua /yeso se fijó en 0,5 para poder realizar esta comparativa. Esta relación finalmente resulta un poco baja para los yesos y escayolas y un poco alta para los yesos tradicionales, sin embargo permitió el trabajo con todos los materiales.

4.2.3.2 Medida de propiedades físicas en la escayola y el yeso industriales

Tabla 4-XLVI

	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad real (g/cm ³)	Porosidad accesible (%)	Porosidad absoluta (%)	Coefficiente absorción (%)	Módulo de saturación (%)
E5L	1,22	2,26	38	46	31	82
E5A	1,24	2,31	35	46	29	76
Y5L	1,14	2,29	35	49	31	70
Y5A	1,19	2,33	37	50	31	77

Los valores de las propiedades físicas medidos en yesos y escayolas muestran unos valores habituales en estos productos, sin que se experimenten variaciones importantes, por el tratamiento de conservación, ya que, como se ha visto a través del análisis instrumental no hay fases que cambien de estado de hidratación, salvo una pequeña cantidad de basanita que pasa a yeso en los casos de yesos industriales.

Las variaciones encontradas entre unos casos y otros dentro de un mismo material se deben a la variación experimental interna, propia de los materiales conglomerantes.

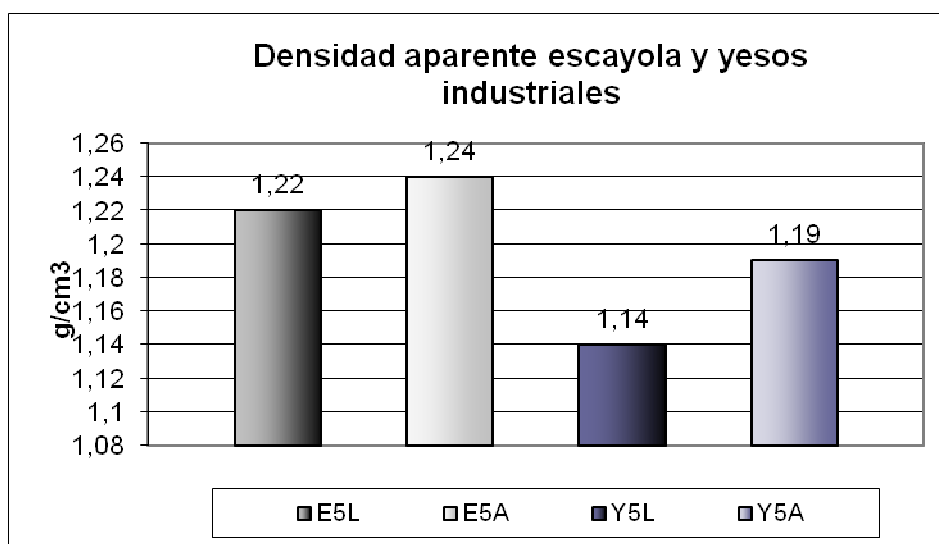


Figura 4-112. Gráfico comparativo de la densidad aparente en escayolas y yesos.

Tabla 4-XLVII: Efecto en g/cm^3 y en % relativo del tratamiento de conservación sobre la densidad aparente en escayolas y yesos industriales.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
E5	1,22	1,24	0,02	1,6
Y5	1,14	1,19	0,05	4,4

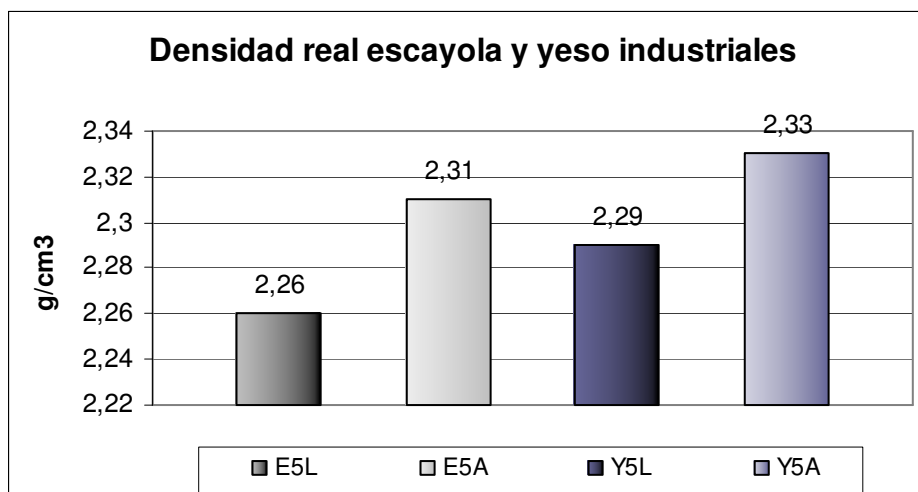


Figura 4-113. Gráfico comparativo de la densidad real en escayolas y yesos industriales conservados en laboratorio y bajo lámina de agua.

Tabla 4-XLVIII: Efecto en g/cm^3 y en % relativo del tratamiento de conservación sobre la densidad real en escayolas y yesos industriales.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
E5	2,26	2,31	0,05	2,2
Y5	2,29	2,33	0,04	1,7

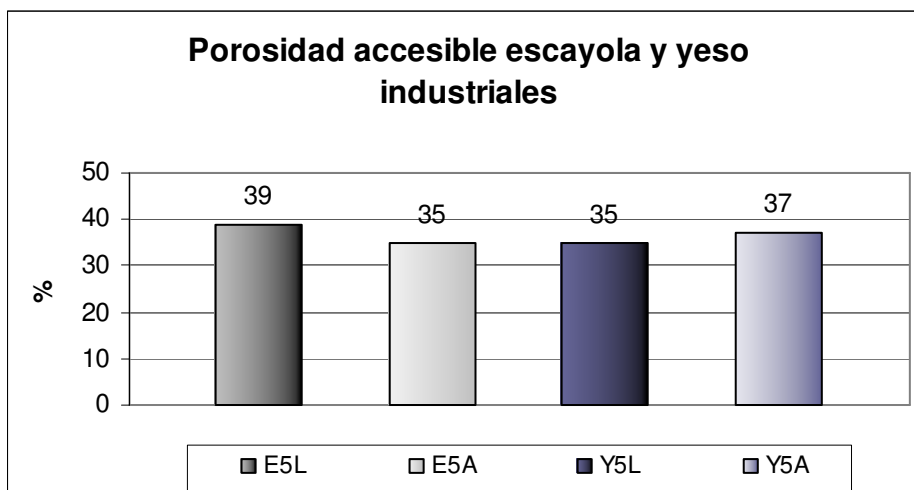


Figura 4-114. Gráfico comparativo de la porosidad accesible en escayolas y yesos.

Tabla 4-XLIX: Efecto en % relativo y absoluto del tratamiento de conservación sobre la porosidad accesible en escayolas y yesos industriales.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
E5	38	35	-3	-7,9
Y5	35	37	2	5,7

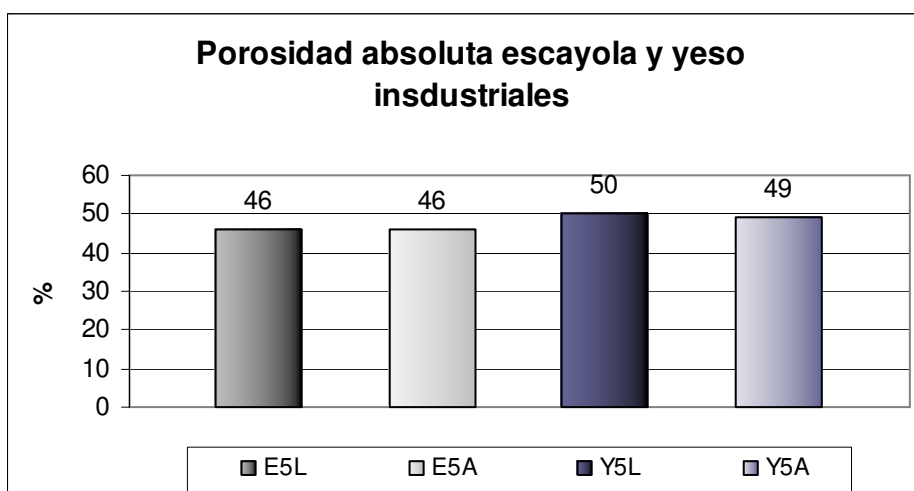


Figura 4-115. Gráfico comparativo de la porosidad absoluta en escayolas y yesos industriales conservados en laboratorio y bajo lámina de agua.

Tabla 4-L: Efecto en % relativo y absoluto del tratamiento de conservación sobre la porosidad absoluta en escayolas y yesos industriales.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
E5	46	46	0	0,0
Y5	50	49	-1	-2,0

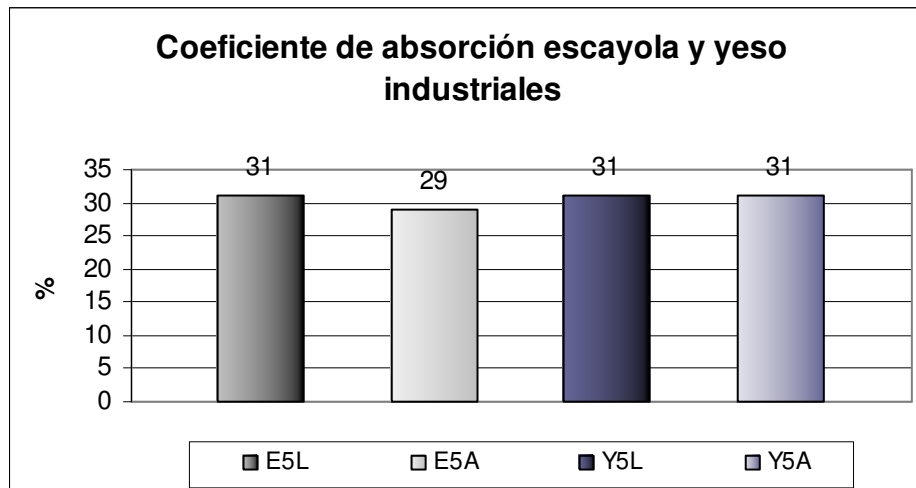


Figura 4-116. Gráfico comparativo del coeficiente de absorción en escayolas y yesos.

Tabla 4-LI: Efecto en % absoluto y relativo del tratamiento de conservación sobre el coeficiente de absorción en escayolas y yesos industriales.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
E5	31	29	-2	-6,5
Y5	31	31	0	0,0

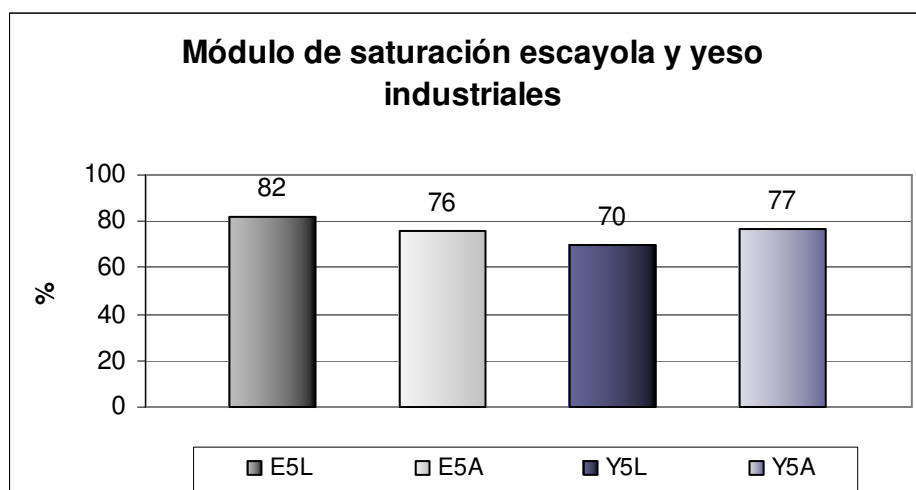


Figura 4-117. Gráfico comparativo del la módulo de saturación en escayolas y yesos industriales conservados en laboratorio y bajo lámina de agua.

Tabla 4-LII: Efecto en % absoluto y relativo del tratamiento de conservación sobre el módulo de saturación en escayolas y yesos industriales.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
E5	82	76	-6	-7,3
Y5	70	77	7	10,0

4.2.3.3 Medida de propiedades mecánicas en la escayola y el yeso industriales

Para las escayolas y los yesos industriales curados en ambiente de laboratorio y bajo lámina de agua, estos han sido los valores medios de las pruebas mecánicas:

Tabla 4-LIII. Resumen de propiedades mecánicas en escayolas y yesos industriales

	Dureza Shore C (Unidades Shore C)	Resistencia a la rotura en flexión (MPa)	Resistencia a la rotura en compresión (MPa)
E5L	90	7	15,7
E5A	88	7	14
Y5L	72	2,3	5,5
Y5A	73	2,3	5,1

Los valores obtenidos en estos ensayos muestran que no hay aumento en las propiedades mecánicas en las escayolas y yesos industriales estudiados tras el tratamiento de conservación o curado en agua. Tan sólo se registra la disminución del valor de la resistencia en compresión en ambos materiales.

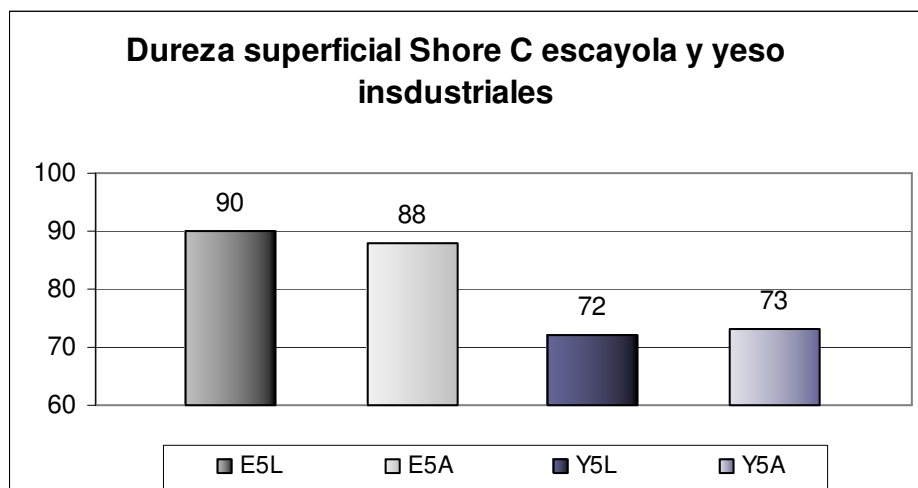


Figura 4-118. Gráfico comparativo de la dureza superficial en escayolas y yesos industriales conservados en laboratorio y bajo lámina de agua. Unidades Shore C.

Tabla 4-LIV: Efecto en unidades Shore C y % del tratamiento de conservación sobre la dureza superficial en escayolas y yesos industriales.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
E	90	88	-2	-2,2
Y	72	73	1	1,4

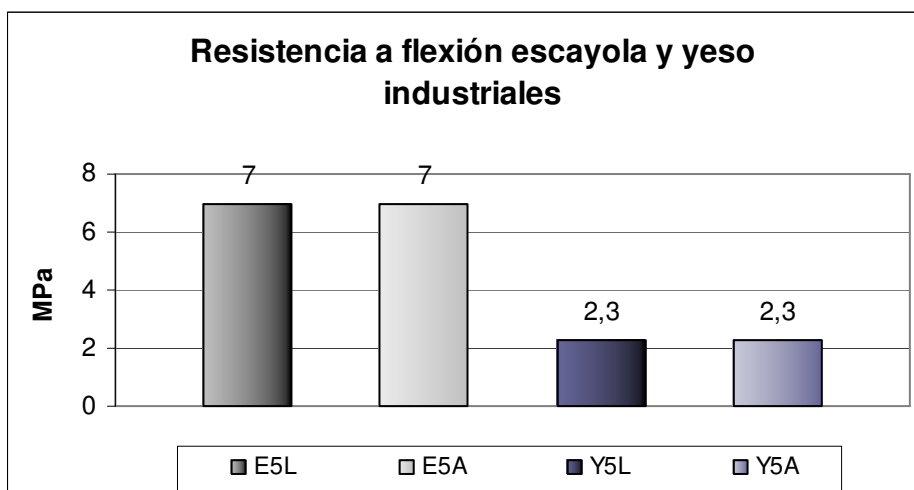


Figura 4-119. Gráfico comparativo de la resistencia a la flexión en escayolas y yesos industriales conservados en laboratorio y bajo lámina de agua.

Tabla 4-LV: Efecto en Mpa y % relativo del tratamiento de conservación sobre el módulo de saturación en escayolas y yesos industriales.

Conservación	Laboratorio	Agua	Efecto	Efecto %
E5	7	7	0	0,0
Y5	2,3	2,3	0	0,0

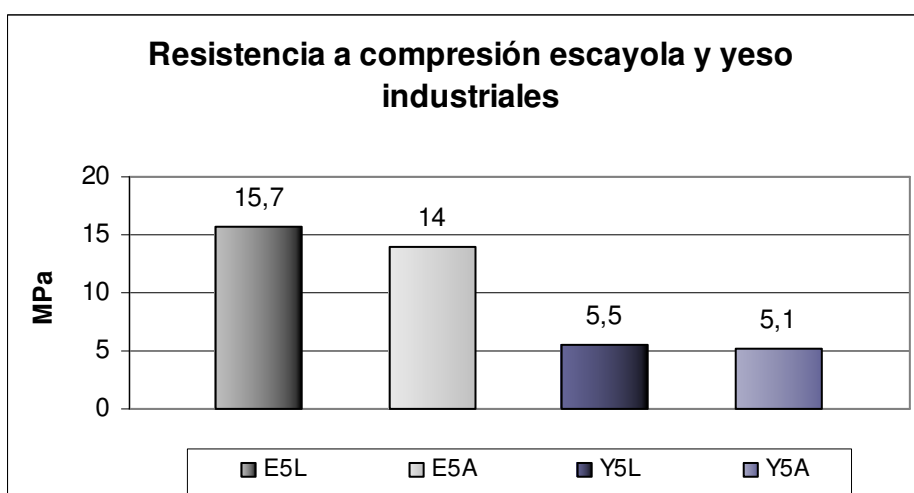


Figura 4-120. Gráfico comparativo de la resistencia a compresión en escayola y yesos industriales.

Tabla 4-LVI: Efecto en Mpa y en % relativo del tratamiento de conservación sobre la resistencia a compresión.

<i>Conservación</i>	<i>Laboratorio</i>	<i>Agua</i>	<i>Efecto</i>	<i>Efecto %</i>
E5	15,7	14	-1,7	-10,8
Y5	5,5	5,1	-0,4	-7,3

4.3 Ensayos a medio y largo plazo

Se ha realizado una última serie de pruebas sobre los yesos tradicionales, para conocer la evolución de las fases minerales tras un largo periodo de exposición al agua.

El fraguado de los yesos tradicionales como se ha podido comprobar en las anteriores partes experimentales los apartados 4.1 y 4.2, comporta un desarrollo de fases que se generan en presencia de agua: fundamentalmente la hidratación completa de la anhidrita, aunque también el desarrollo de fases de silicatos hidráulicos y la carbonatación por vía acuosa del hidróxido de calcio, generado a partir de la descomposición térmica del yeso durante la cocción.

Para valorar el desarrollo de estas fases se sometieron el yeso rojo y el yeso blanco de Albarracín a un ensayo de control de la dilatación a largo plazo en estado de inmersión total en agua. El ensayo transcurrió durante 630 días (90 semanas).

Transcurrido ese tiempo las muestras fueron secadas en estufa a 45°C durante una semana, y se procedió a la realización de análisis de fases minerales mediante técnicas instrumentales.

4.3.1 Ensayo edométrico y análisis de fases en el yeso rojo

El ensayo de hinchamiento libre en edómetro mide el incremento de volumen de un disco sumergido en agua y controlado por un comparador, con registro continuo. En la figura 1 se observa que a los 600 días la muestra ha experimentado una deformación en su eje trasversal del 2,2%.

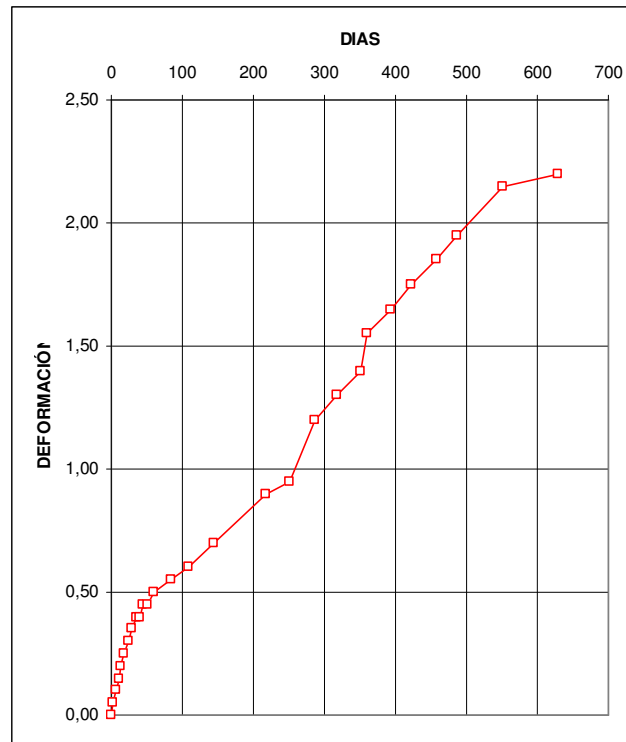


Figura 4-121. Gráfico de la evolución de la deformación en la muestra EDO-R

Mediante la difracción de rayos x efectuada tras el ensayo edométrico se encontró que la anhidrita propia de los yesos rojos recién fraguados (figura 4-52), estaba prácticamente hidratada en su totalidad (figura 4-122).

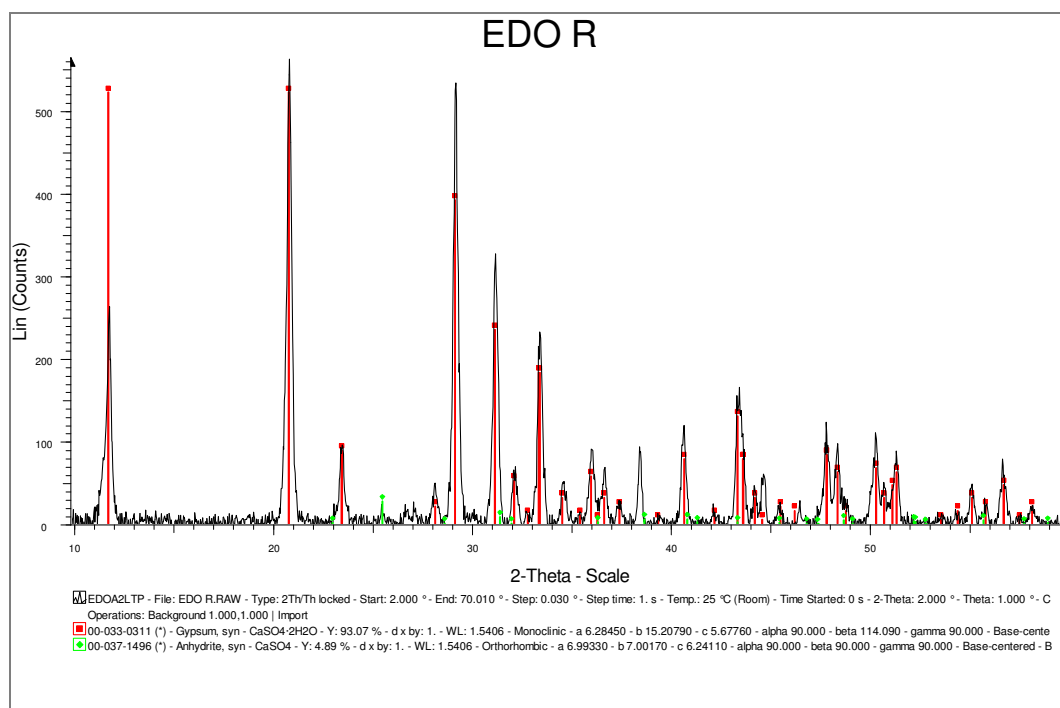


Figura 4-122. Difractograma de la muestra EDO-R, en la que se marca en rojo el yeso, como fase principal y en verde se marca la anhidrita.

Mediante microscopía de polarización se confirma la ausencia de cristales de anhidrita (figura 4-123), la muestra estudiada está compuesta por yeso fraguado. Se observan unas manchas rojizas, que son en su mayoría arcillas cocidas y en algunos casos hidratadas. También se reconocen cristales de yeso rojo en el fondo de la matriz.

Mediante microscopía electrónica se pueden encontrar diferencias en el brillo y en el tono de gris de los cristales de yeso (figura 4-124), que corresponden a composiciones químicas distintas. En algunos casos el yeso tiene un contenido muy alto en estroncio (hasta un 30%), debido a un posible intercambio iónico con el calcio (figura 4-125). Los cristales enriquecidos en estroncio llevan asociado una cierta cantidad de hierro que se manifiesta exteriormente por su color rojo.

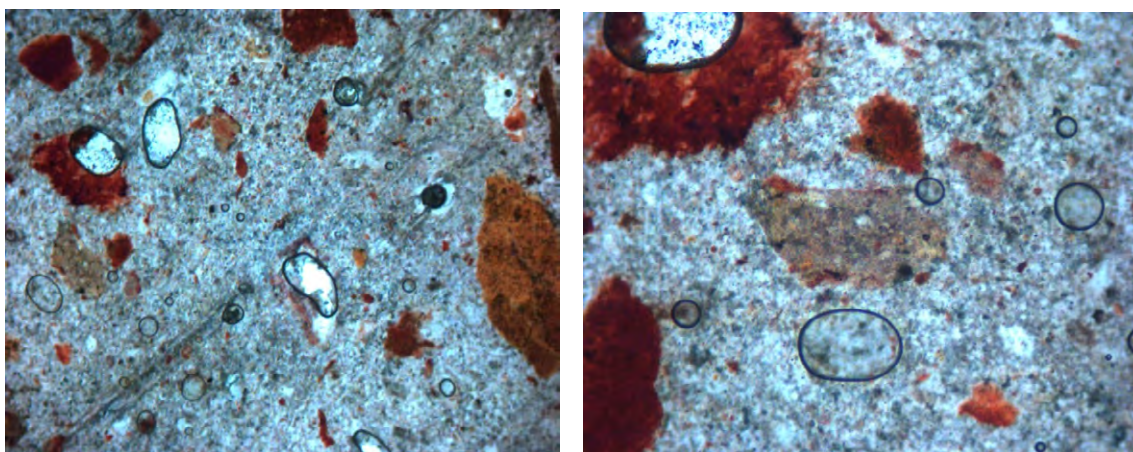


Figura 4-123. Micrografías MOP de la muestra EDO-R. Nícoles paralelos. 40x (izquierda) y 100x (derecha).

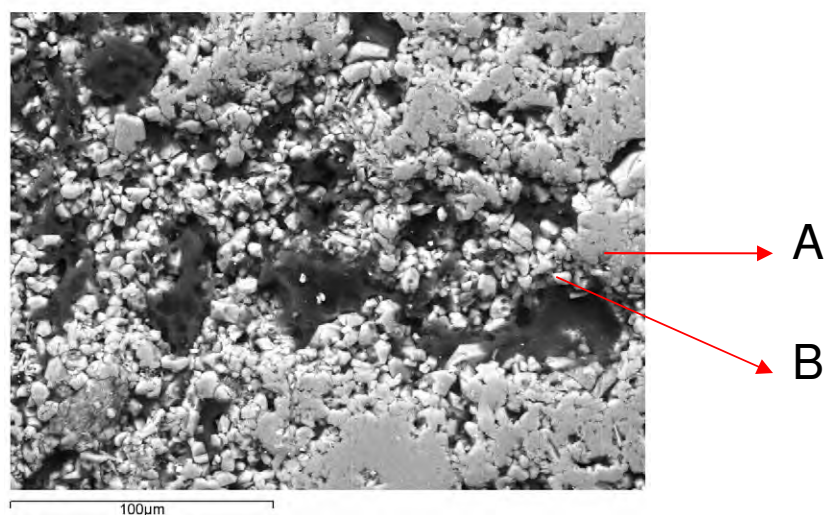


Figura 4-124. Micrografía MEB de la muestra EDO-R con electrones retrodispersados, en la que se practicaron análisis en los puntos marcados.

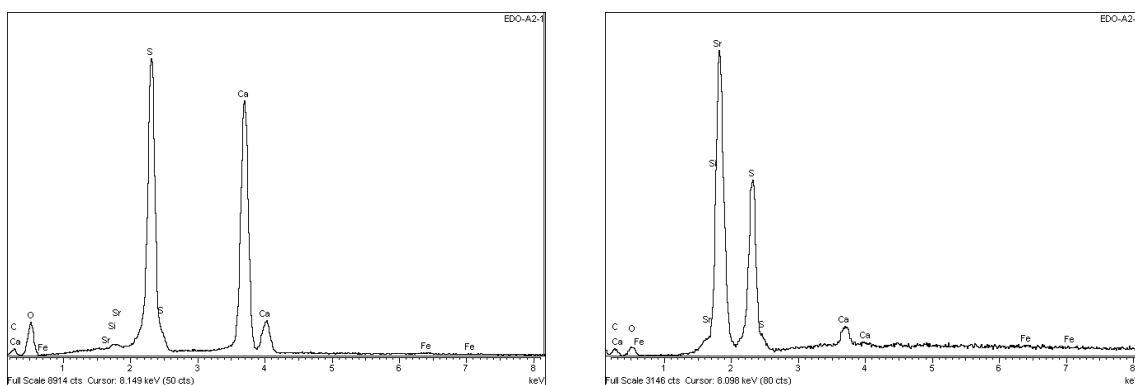


Figura 4-125. Microanálisis EDAX en los puntos A (izquierda) y B (derecha) de la figura 4-124.

La sílice en forma de cuarzos ideomorfos, en algunos casos sufre un proceso de envejecimiento que se pueden apreciar por el suavizado de sus aristas, que en ocasiones muestra granos redondeados (figura 6).

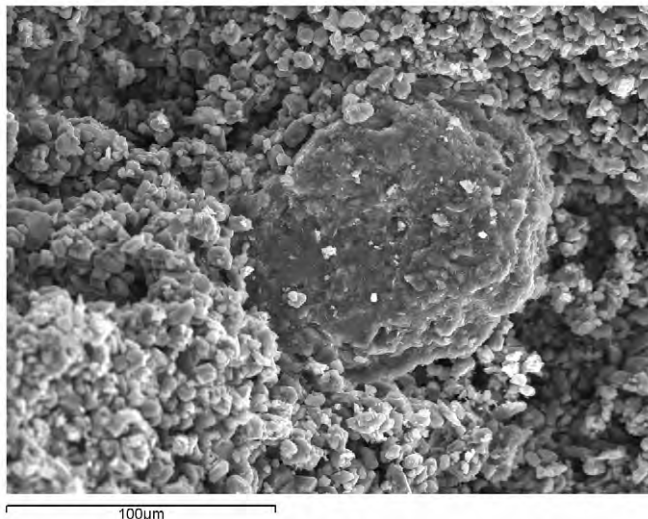


Figura 4-126. Micrografía MEB de la muestra EDO-R con electrones retrodispersados, en la que se aprecia un grano de sílice de bordes redondeados, en una matriz compacta de cristales pequeños de yeso.

Las arcillas que acompañaban al yeso como impureza en estado crudo, tras la cocción y el fraguado, se convierten parcialmente en fases hidráulicas activas, que se van hidratando paulatinamente según se ha podido comprobar en el apartado 4.1 y 4.2 de este trabajo.

Su composición está muy enriquecida en magnesio, y entran en ella el titanio, el potasio y el hierro, además del silicio, el aluminio y el calcio. Todos los iones tienen una presencia variable según la masa mineral que se analice, estos cambios composicionales se ven reflejados en una textura diferente en el microscopio electrónico de barrido (figuras 4-127,4-128 y 4-129).

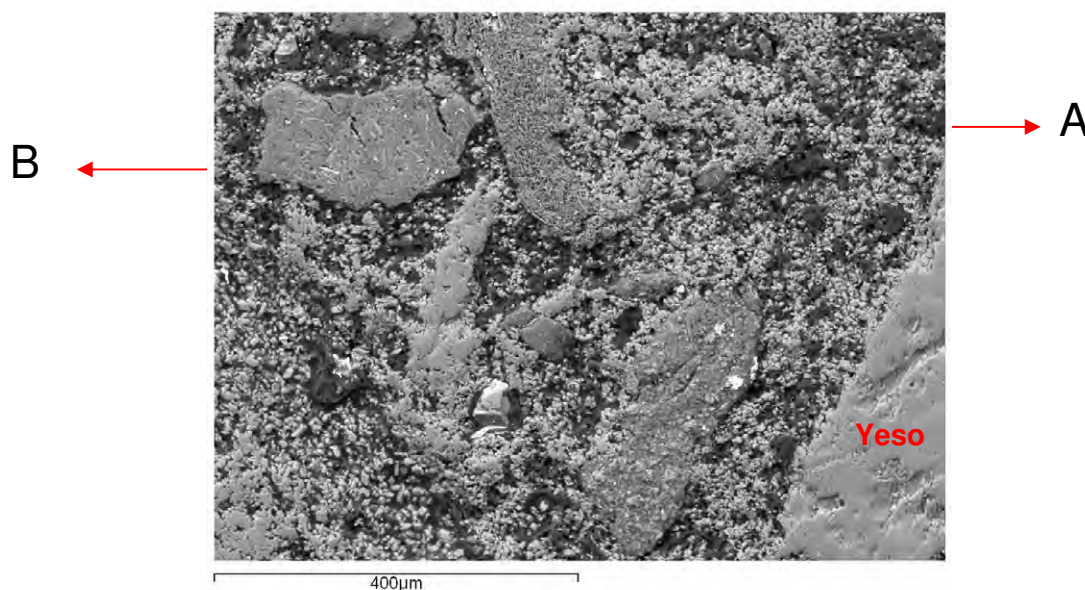


Figura 4-127. Micrografía MEB, de la muestra EDO-R con electrones retrodispersados, en la que se observan distintas texturas en las masas arcillosas A y B. La partícula del lateral derecho inferior se analizó resultando sulfato de calcio. Las manchas blancas del centro son sulfatos con alto contenido en estroncio.

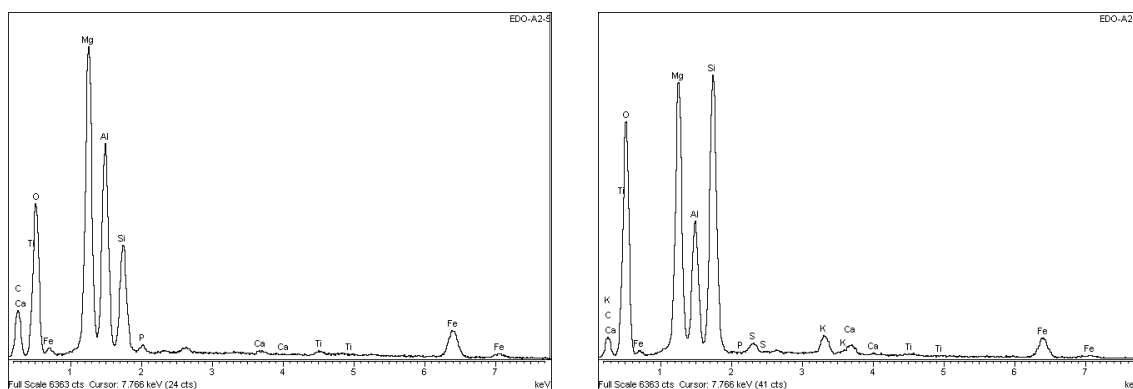


Figura 4-128. Microanálisis EDAX de los puntos A (izquierda) y B (derecha), de la figura 4-127. Hay diferencias en el contenido en magnesio y en hierro, así como en la presencia de titanio en A y de potasio en B.

Además de los cristales de yeso, la sílice, las fases arcillosas (parcialmente hidráulicas), existen en la muestra EDO-R otros cristales de hábito y composición distintos de los anteriores. Se trata de cristales con un contenido muy elevado, y prácticamente único en calcio, acompañado por oxígeno y una pequeña cantidad de magnesio.

Si prosigue el calentamiento, el yeso, tras su transformación a anhidrita, se descompone térmicamente en SO_3 que escapa a la atmósfera en forma de gas, y de

CaO, que queda concentrado entre los sulfatos de calcio no descompuestos. El óxido de calcio, o cal viva es una fase muy inestable que capta del ambiente agua para convertirse en hidróxido: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, esta fase se transforma en CaCO_3 , en un fenómeno conocido como carbonatación, que está favorecido en presencia de agua (Van Balen).

La carbonatación es un proceso de crecimiento cristalino del carbonato a partir de una disolución saturada en calcio y en dióxido de carbono. El calcio en la muestra EDO-R procede de la descomposición térmica del yeso, y tras el fraguado se disuelve. El CO_2 entra disuelto en el agua y lentamente la solución se va sobresaturando en CaCO_3 , comenzando la carbonatación.

Tras 630 días en agua, en la muestra EDO-R se han encontrado cristales con un alto contenido en calcio, señalado en la figura 4-129.

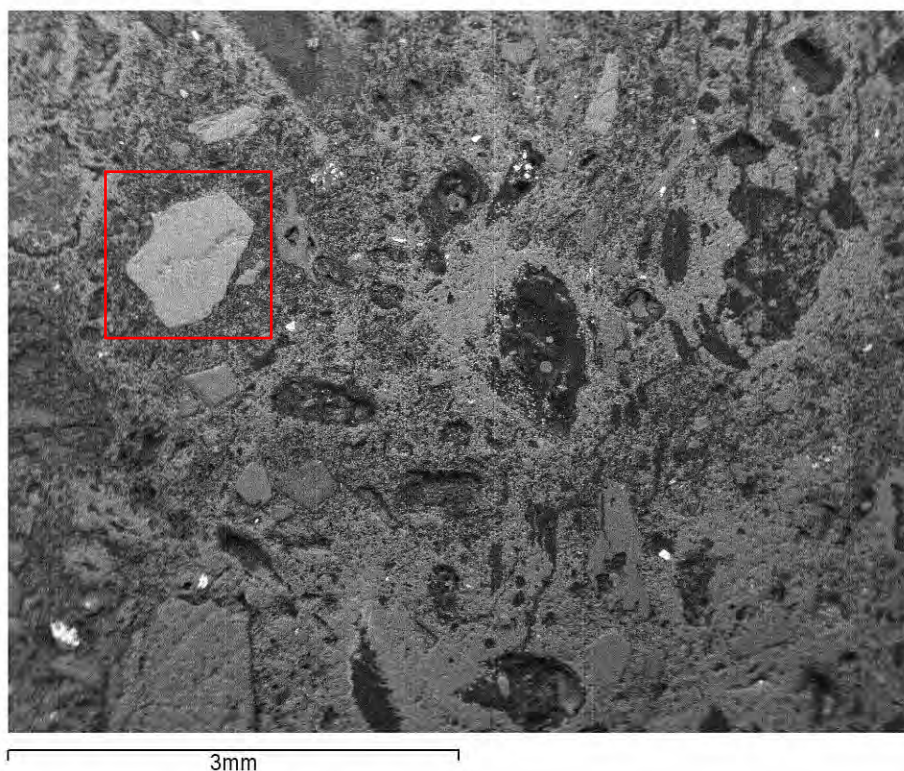


Figura 4-129. Micrografía MEB de la muestra EDO-R con electrones retrodispersados, en la que se observa el aspecto general y se analiza el cristal marcado en rojo. Se trata de una masa de alto contenido en calcio, probablemente un carbonato de calcio (calcita).

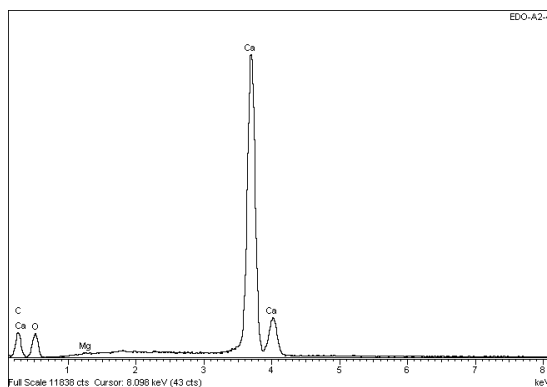


Figura 4-130. Microanálisis EDAX del cristal recuadrado en la figura 4-129. Se recoge un análisis con un elevado contenido en calcio, sin los elementos de fases silicatadas (Si) o del yeso (S).

4.3.2 Ensayo edométrico y análisis de fases en el yeso blanco

Se realizó un ensayo de hinchamiento libre en edómetro con una muestra de yeso blanco artesano de Albarracín fraguado. El espécimen de ensayo fue un disco que se sumergió en agua y se controló su deformación en su eje trasversal mediante un comparador.

En la figura 4-131 se muestra el gráfico resumen de deformaciones acumuladas de la muestra tras permanecer 630 días en el dispositivo de ensayo. Se observa que a los 600 días esta muestra ha experimentado una deformación lineal de 0,9%. Menor que en el caso de los yesos rojos, que para esta edad su deformación era 2,2%.

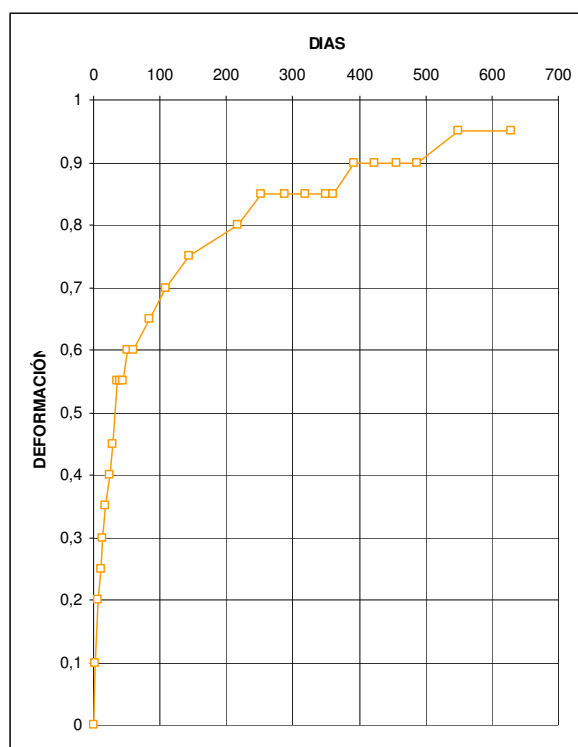


Figura 4-131. Ensayo de hinchamiento libre en edómetro de la muestra EDO-B.

Mediante difracción de rayos x (figura 4-132) se pudo comprobar que prácticamente toda la anhidrita presente en el yeso blanco fraguado según los ensayos anteriores (figura 4-59) se ha hidratado a yeso (figura 4-132).

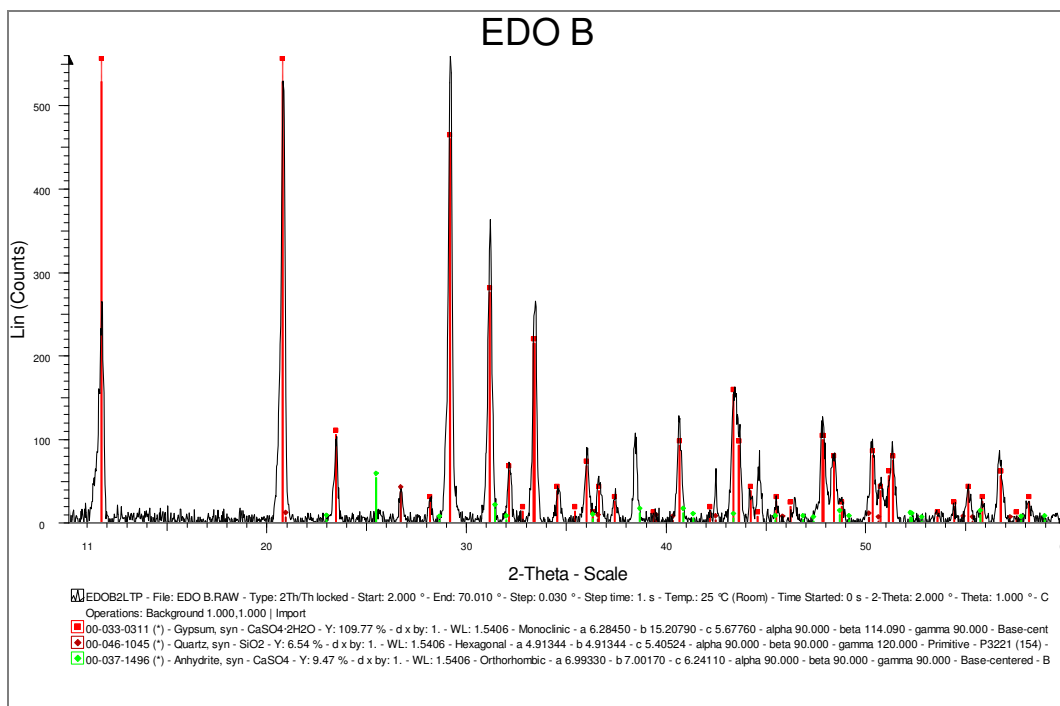


Figura 4-132. Difractograma de la muestra EDO-B. Se marca en rojo el yeso, en marrón el cuarzo y en verde la anhidrita.

Mediante microscopía de polarización se observa que prácticamente toda la anhidrita se ha hidratado pasando a yeso, en las imágenes de la figura 4-133 se observan manchas marrones que corresponden a impurezas arcillosas.

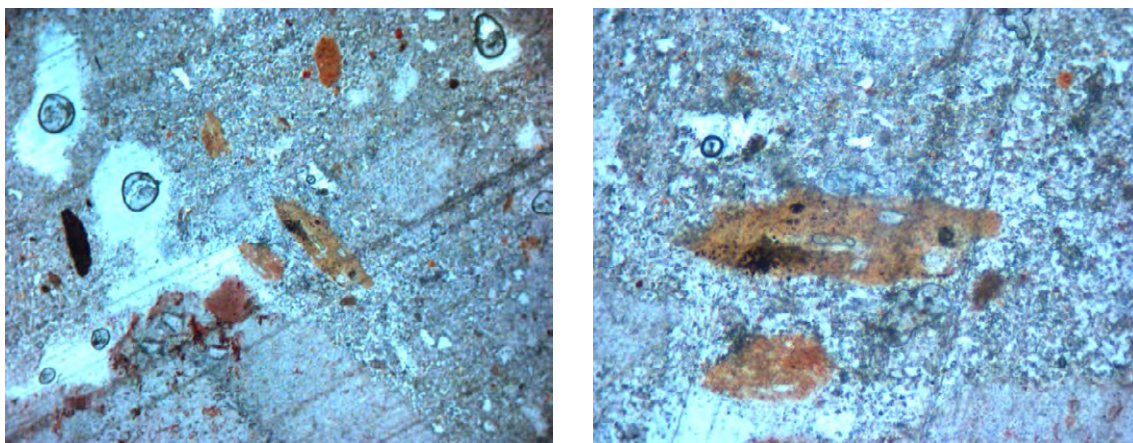


Figura 4-133. Micrografías MOP con nícoles paralelos de la muestra EDO-B, tras el ensayo de hinchamiento libre en edómetro. 40 aumentos (izquierda) y 100 aumentos (derecha).

Mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 4-134) se observa la textura de los cristales de yeso fraguado. Estos cristales de yeso, de pequeño tamaño, forman una masa compacta que en ocasiones rodea a fragmentos de sílice (figura 4-135).

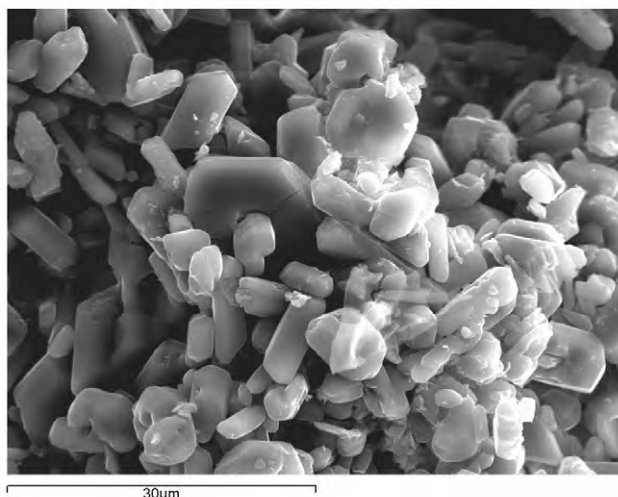


Figura 4-134. Micrografía MEB de la muestra EDO-B, en la que se observa la textura de los cristales de yeso.

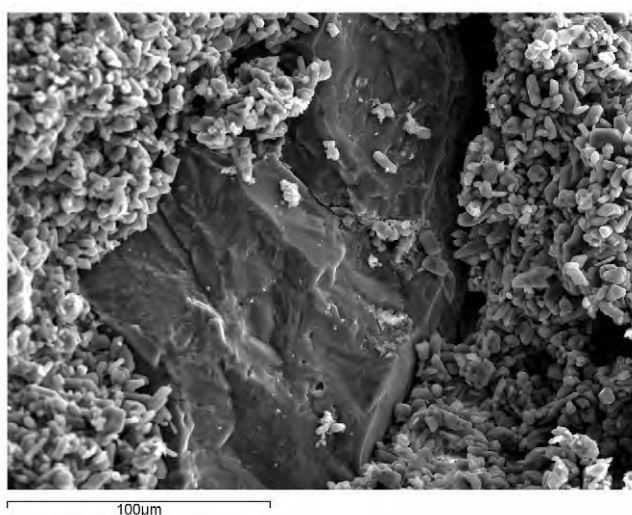


Figura 4-135. Micrografía MEB de la muestra EDO-B en fractura, mostrando la textura del yeso rodeando a un grano de sílice.

Además de yeso y sílice, la muestra tiene, como se puede ver mediante microscopía de polarización un alto contenido en arcillas (figura 4-133). Algunas de las arcillas en los yesos blancos fraguados tienden a ser fases hidráulicas activas que fraguan con el contacto prolongado con el agua, concentrándose en masas minerales de baja cristalinidad (tipo gel), que no se ven reflejadas en el diagrama de rayos x (figura 4-132).

A través de la microscopía electrónica estas masas pueden ser analizadas y se encuentra que tienen una composición compleja en la que los iones se concentran de un modo diferente en cada cristal que se estudia, existiendo grandes diferencias en

algunos elementos en cristales muy próximos entre sí (figuras 4-137, 4-138 y 4-139 y tabla 4-LVII).

Este hecho se explica por la alta temperatura que sufrieron estos productos durante su fase de cocción, en ella en algunos puntos se alcanzaron temperaturas que hicieron que el sistema en la microescala fuera muy dinámico, permitiendo la movilidad iónica y el intercambio en las fases arcillosas.

En la figura 4-136 se marca una zona en rojo que se amplió y se realizaron tres análisis con resultados diferentes.

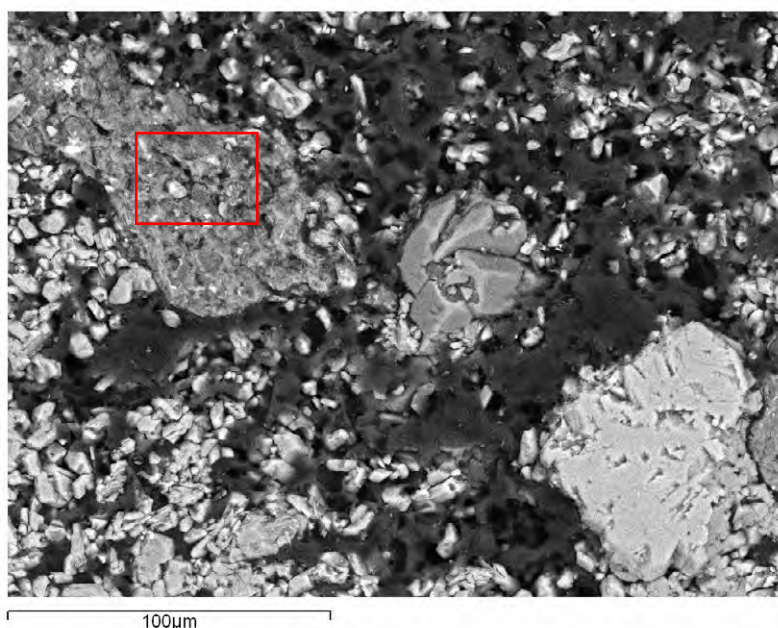


Figura 4-136. Micrografía MEB de la muestra EDO-B con electrones retodispersados. Se señala una zona de aspecto arcilloso que se amplía y se analiza.

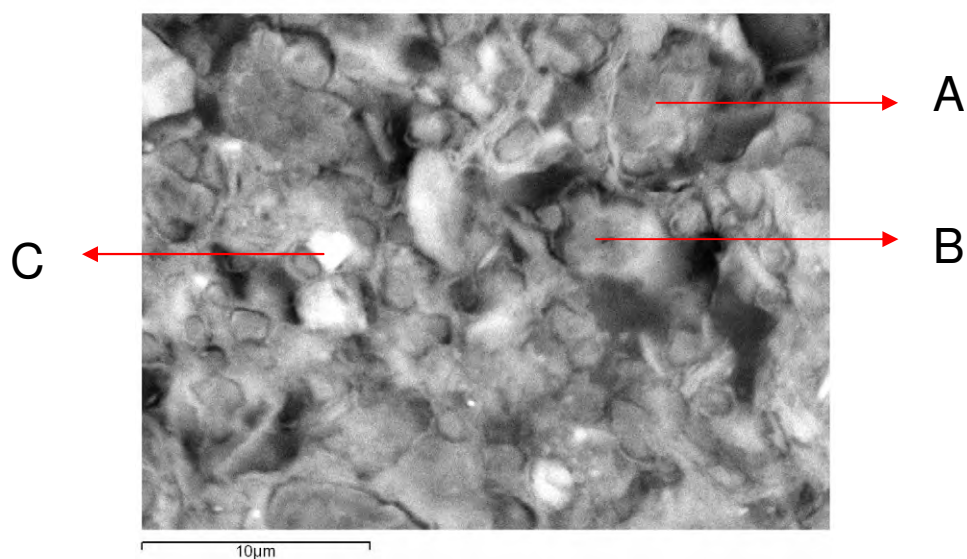


Figura 4-137. Micrografía MEB del área marcada en rojo en la figura 4-136. Se realizaron microanálisis en los puntos A, B y C.

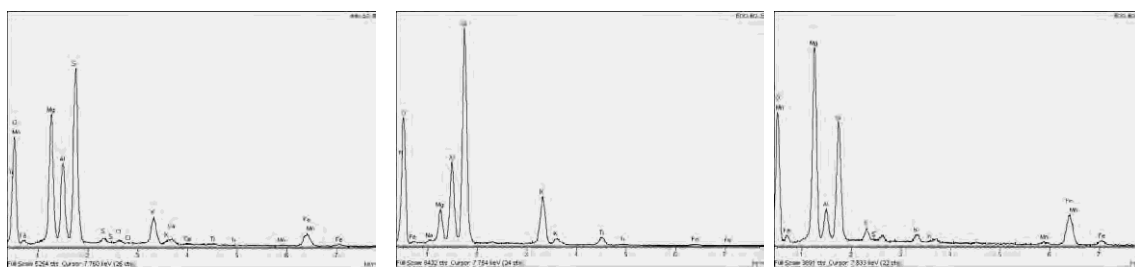


Figura 4-138. Serie comparativa de los microanálisis EDAX, tomados en los puntos A (izquierda), B (centro) y C (derecha).

Tabla 4-LVII Microanálisis EDAX de los puntos A, B y C de la figura 4-137.

Elemento	A	B	C
Oxígeno	44,85	46,71	42,45
Sodio	-	0,29	-
Magnesio	14,44	4,27	23,28
Aluminio	8,92	9,23	3,99
Silicio	20,94	28,33	15,37
Azufre	0,60	-	1,55
Cloro	0,44	-	-
Potasio	3,79	8,42	1,06
Calcio	0,68	-	-
Manganeso	0,30	-	0,67
Hierro	4,83	0,65	11,63
<i>Totales</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

Junto a los yesos y las fases silicatadas se ha encontrado otros minerales con un alto contenido en calcio que podrían corresponder a carbonato de calcio (calcita), derivada de la concentración de óxido de calcio durante la cocción y su posterior transformación a hidróxido y finalmente a carbonato durante el fraguado, como ya se observó en la muestra de yeso rojo EDO-R (figuras 4-129 y 4-130). En la muestra EDO-B, se han encontrado cristales de este tipo (figura 4-139). En el análisis de estos cristales, se recogen contenidos de calcio y de estroncio (figura 4-140). El estroncio se ha hallado en la composición de los yesos de la piedra de yeso rojo. La presencia de estroncio se ha visto acompañada por la de hierro en la mayoría de los análisis efectuados, tanto a la piedra de yeso rojo como al yeso rojo cocido y al yeso rojo fraguado, incluso en la muestra EDO-R, también se ha visto que el estroncio estaba en compañía del hierro (figura 4-125). El yeso blanco está compuesto por materiales procedentes de la cocción conjunta de piedras de yeso rojo y de piedras de yeso gris, por lo que el cristal de alto contenido en calcio probablemente tuvo su procedencia en una piedra roja. Como el hierro es un ión que rebaja el punto de inicio de la descomposición del yeso (según los antecedentes expuestos con anterioridad) y todo el posible carbonato cálcico se ha visto asociado a los yesos rojos es posible que en éstos el efecto del

hierro haya provocado el comienzo temprano de las reacciones de descomposición térmica.

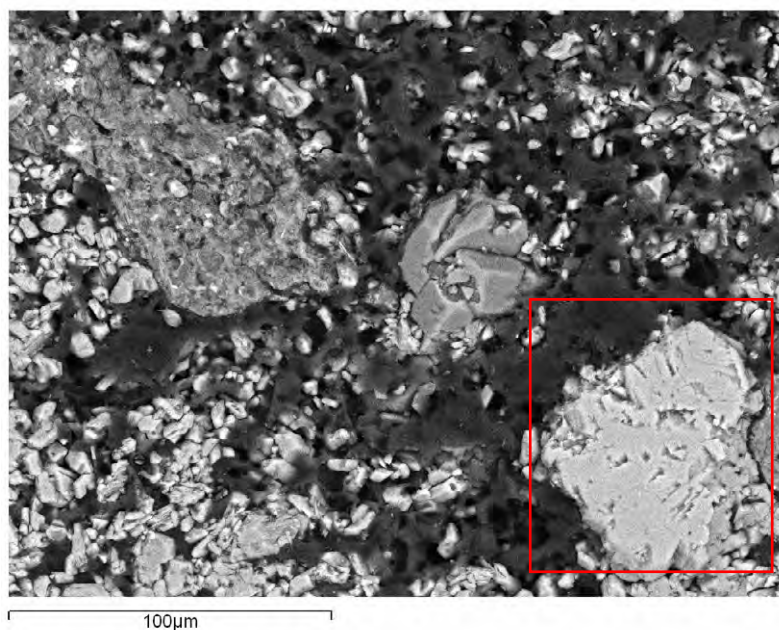


Figura 4-139. Micrografía MEB de la muestra EDO-B con electrones retrodispersados. El cristal marcado fue analizado químicamente.

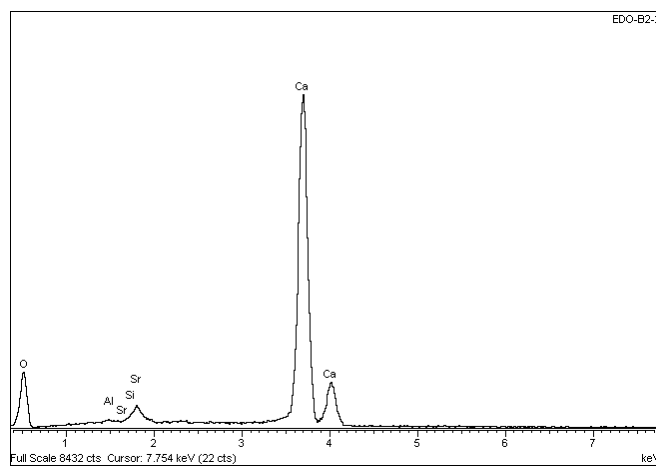


Figura 4-140. Microanálisis EDAX, de la zona del rectángulo rojo en la figura 4-139.

4.3.3 Comparación de yesos rojos y blancos en el ensayo edométrico

Las muestras EDO-R y EDO-B, han tenido una evolución de fases muy similar en cuanto a las fases, tanto químicamente como mineralógicamente. Sin embargo la dilatación medida en el ensayo de hinchamiento libre marca valores diferentes, de modo que se pueden valorar conjuntamente (Figura 4-142).

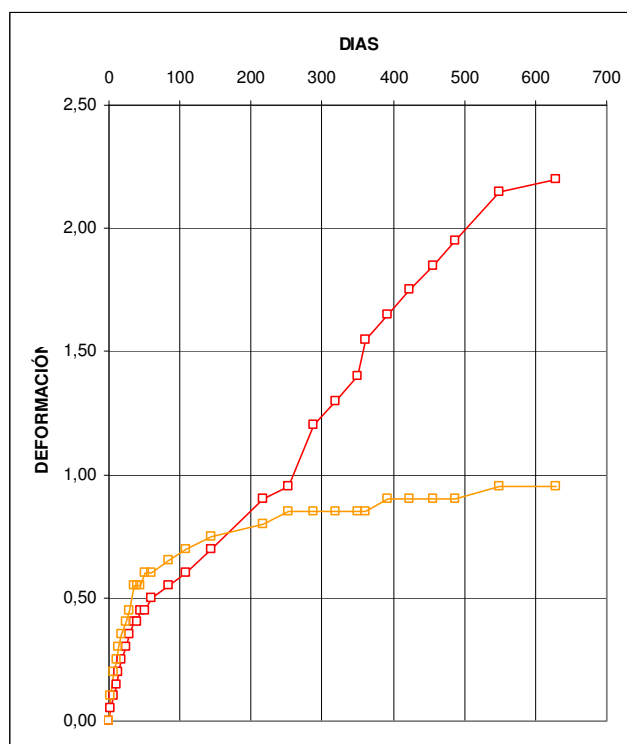


Figura 4-141. Deformación durante el ensayo de hinchamiento libre en edómetro de la muestra EDO-R (línea roja) y la muestra EDO-B (línea naranja).

Ambos yesos tienen una actividad similar en los primeros días de ensayo, siendo algo mayor la deformación en el yeso blanco. Suponiendo que hay una relación directa entre la deformación y la hidratación de la anhidrita y la hidratación de las fases hidráulicas presentes en las muestras, estos datos explicarían la mejora de las propiedades físicas y mecánicas observadas en el ensayo físico de hidráulicidad, y también explicaría los valores ligeramente mejores en los yesos blancos respecto a los rojos en los ensayos de cinco semanas (35 días), y también el que entre las cinco y las veinte semanas (35-140 días), los yesos rojos acercan sus valores a los de los yesos blancos.

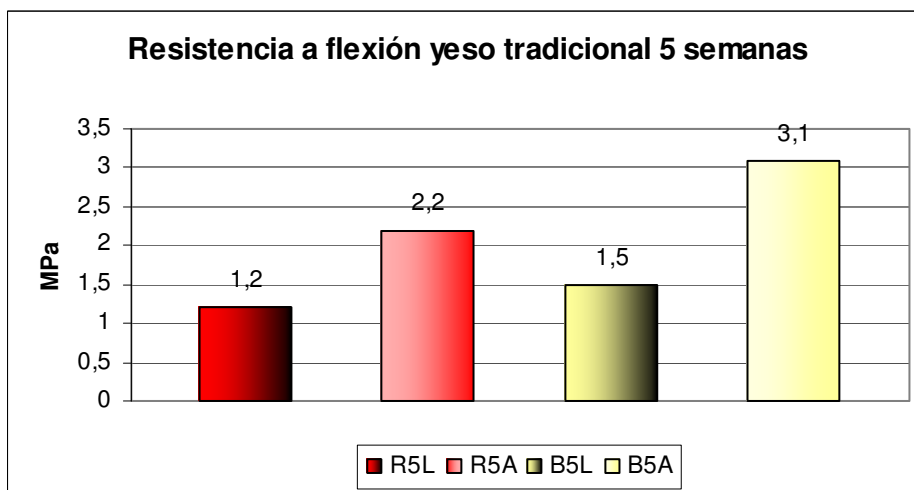


Figura 4-142. Gráfico comparativo de los valores de resistencia a flexión en el ensayo físico de hidraulicidad a las cinco semanas entre yesos rojos (R5L y R5A) y yesos blancos (B5L y B5A).

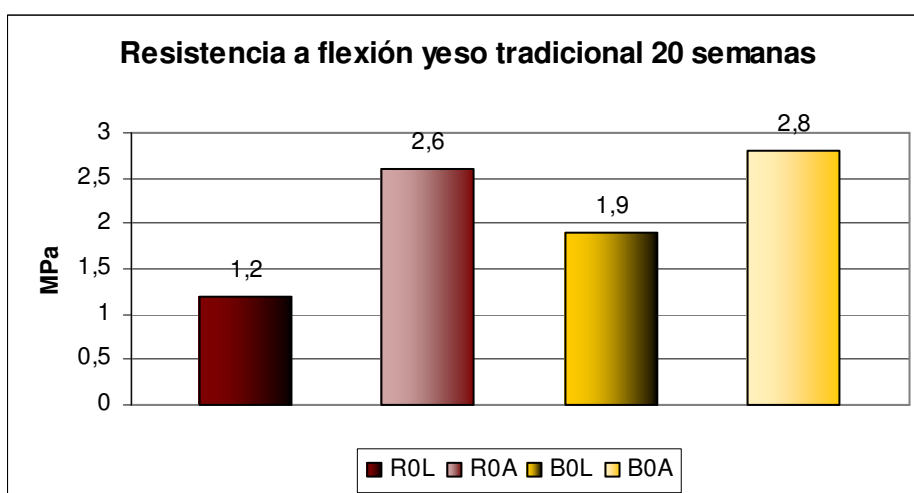


Figura 4-143. Gráfico comparativo de los valores de resistencia a flexión en el ensayo físico de hidraulicidad a las veinte semanas entre yesos rojos (R0L y R0A) y yesos blancos (B0L y B0A).

4.3.4 Ensayo de envejecimiento natural del yeso rojo

Se ha realizado un último grupo de ensayos con una muestra singular de yeso rojo de Albarracín, en forma de revestimiento continuo de dos centímetros de espesor aplicado sobre un tablero cerámico. Las dimensiones de la muestra de yeso fueron de 2 cm de alto x 20 cm de ancho x 100 cm de largo. Esta muestra fue sometida a un

tratamiento de envejecimiento natural, al ser colocada en la terraza superior del edificio de la ETS.Arquitectura de la Universidad Politécnica de Madrid, en posición horizontal y sin protección. En esta posición permaneció durante tres años, transcurridos los cuales fue sometida a ensayos de caracterización por técnicas instrumentales. La muestra fue denominada YRFT.

Tras estos ensayos se puede valorar la evolución completa de las fases del yeso rojo de Albarracín en sus primeros años tras ser aplicado en una fachada.

Se pudo comprobar que la anhidrita presente en el primer momento del fraguado se transforma parcialmente a yeso, pero no lo hace totalmente como en los casos de inmersión completa en agua, como se ha visto con anterioridad (ensayo físico de hidráulica y ensayo edométrico).

La calcita (carbonato de calcio), se observa mediante difracción de rayos x (figura 4-145), microscopía de polarización (figura 4-146) y microscopia electrónica de barrido. La concordancia de las tres técnicas permite confirmar la hipótesis planteada en el análisis de resultados de los anteriores apartados experimentales, en las que tan sólo se encontraba constancia de masas cristalinas con un elevado contenido en calcio, registrado mediante microanálisis (figuras 4-140 y 4-141)

La calcita aparece como resultado final del ciclo de la cal interno en los yesos tradicionales: las piedras de yeso, compuestas por sulfato de calcio hidratado, durante el proceso de fabricación en los hornos tradicionales, llegan en algunos puntos a superar la temperatura de descomposición térmica del sulfato de calcio (en el entorno de 900-1000°C), esta temperatura puede verse rebajada por la presencia de las impurezas de sílice, arcilla, y especialmente por el ión hierro (que acompaña a los yesos rojos, que sufren un intercambio de calcio por estroncio). De este modo en el yeso rojo cocido se acumula óxido de calcio (cal viva), que es altamente inestable y que con el agua de amasado se hidrata y se convierte en hidróxido cálcico, presente en el yeso rojo fraguado. Tras un tiempo de exposición al ambiente, a través del agua que circula por la porosidad accesible, el dióxido de carbono atmosférico se infiltra en disolución y entra en contacto con las masas de hidróxido cálcico, que en contacto con el agua son la fuente de un área sobresaturada en calcio y en dióxido de carbono, lo que posibilita la formación de carbonato cálcico.

Este fenómeno de carbonatación se produce más en esta muestra por estar más tiempo en contacto con el aire.

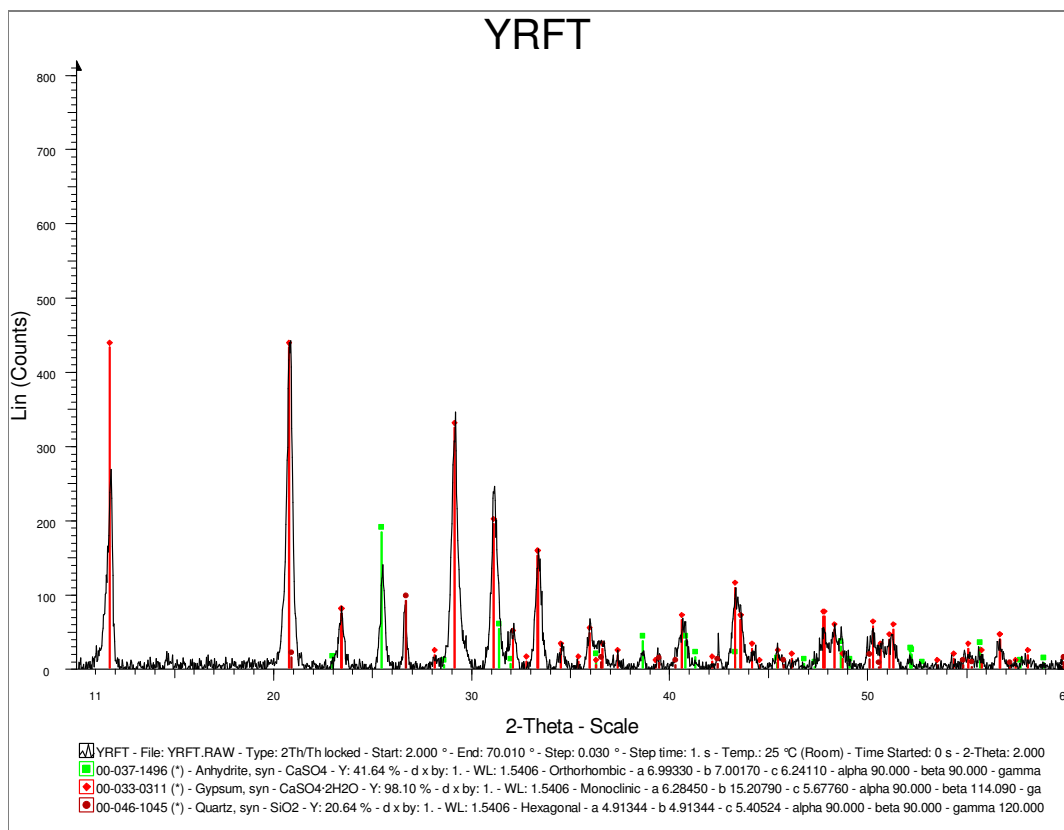


Figura 4-144. Difractograma de la muestra YRFT (yeso rojo fraguado terraza). Se marcan en rojo el yeso, en verde la anhidrita, en marrón el cuarzo.

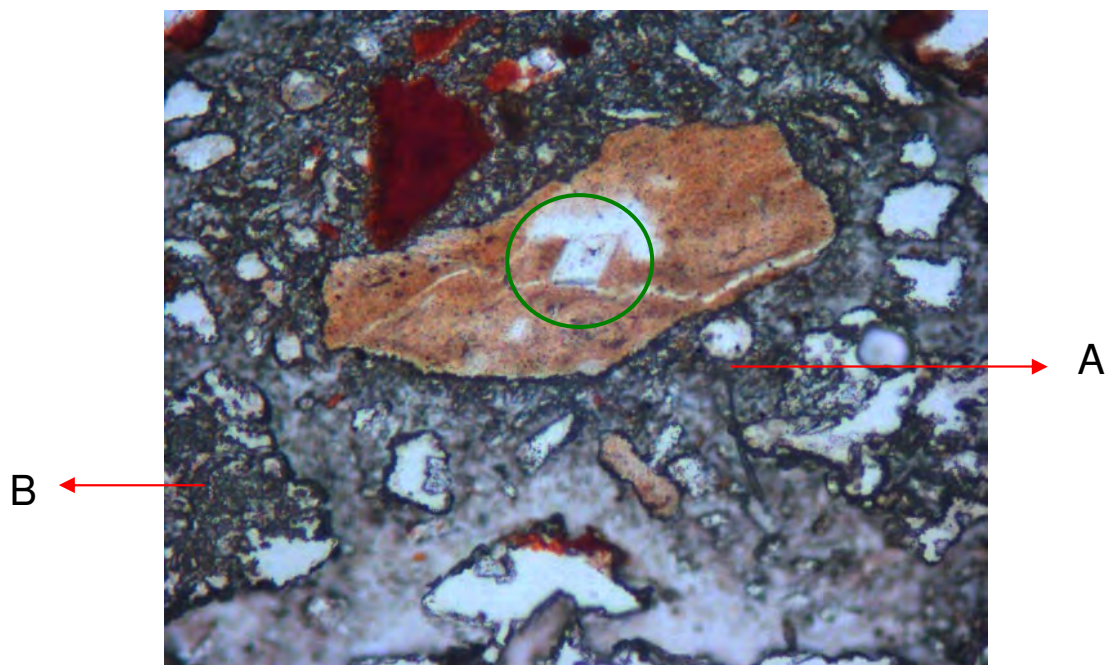


Figura 4-145. Micrografía MOP con nicoles paralelos de la muestra YRFT en la que se observa una matriz de cristales pequeños de yeso (A), algunos cristales de anhidrita en transformación a yeso (B), granos de sílice e impurezas arcillosas. Rodeado en verde, aparece sobre la masa arcillosa central un cristal rómbico típico de calcita. 100 aumentos.

Mediante microscopía electrónica de barrido se puede observar la estructura interna de la muestra, mostrando los cristales de yeso interpenetrados unos con otros formando un conjunto de gran compacidad (figura 4-147).

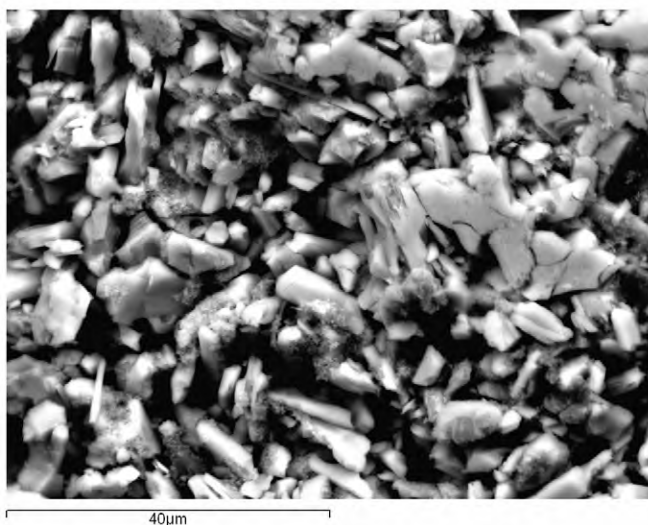


Figura 4-146. Micrografía MEB con electrones secundarios de una zona de la matriz de yeso de la muestra YRFT.

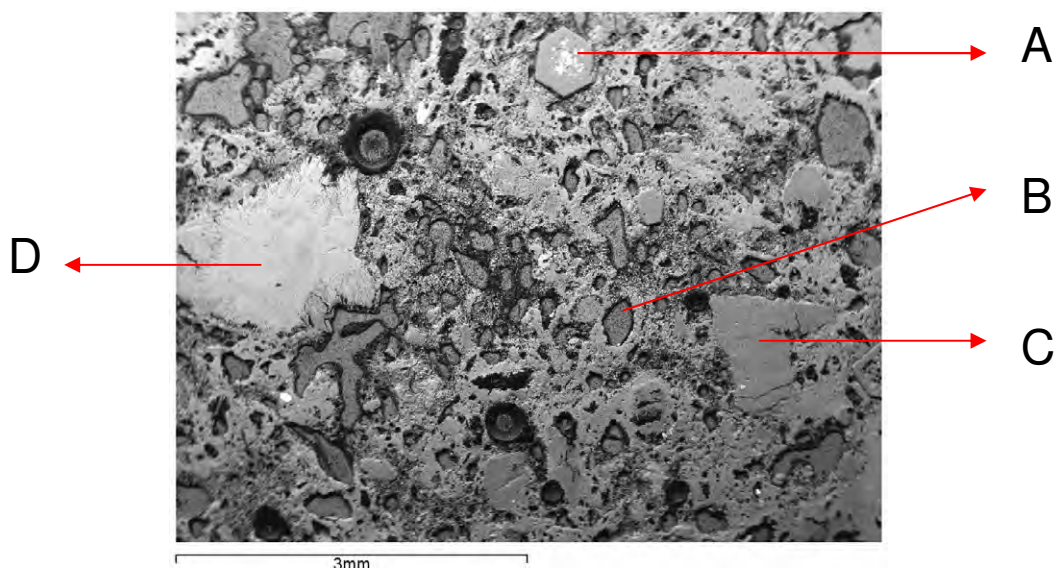


Figura 4-147. Micrografía MEB con electrones retrodispersados de la muestra YRFT. Se analizaron las partículas marcadas con letras A, B, C y D.

En la figura 4-148, se puede observar la gran complejidad de fases que están presentes en la muestra, además del yeso y la anhidrita hay cuarzos tipo Jacintos de Compostela (A), fases hidráulicas activas (B), arcillas sin tratamiento térmico (C), y masas de calcita (D).

El cuarzo ideomorfo presente en la piedra de yeso roja (Jacintos de Compostela), se puede ver con facilidad en microscopía, como en las imágenes de las figuras 4-149 y 4-150. Se observan los bordes ligeramente corroídos, y la presencia de inclusiones de yeso coincidiendo con los datos aportados por la bibliografía (Marfil, 1970), en la que se ofrece una teoría genética para estos cuarzos.

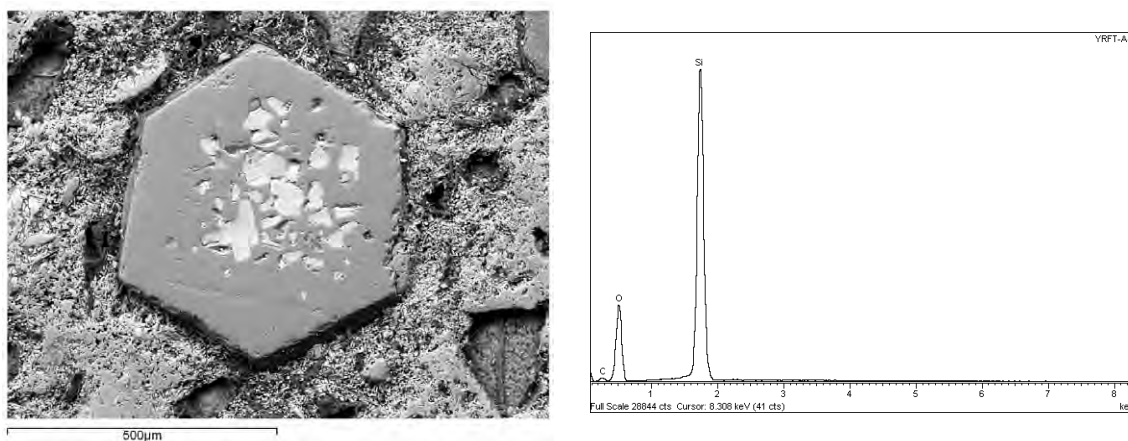


Figura 4-148. Micrografía MEB, de detalle del cristal marcado con la letra A en la figura 4-148, se trata de un Jacinto de Compostela, en el gráfico se muestra su análisis

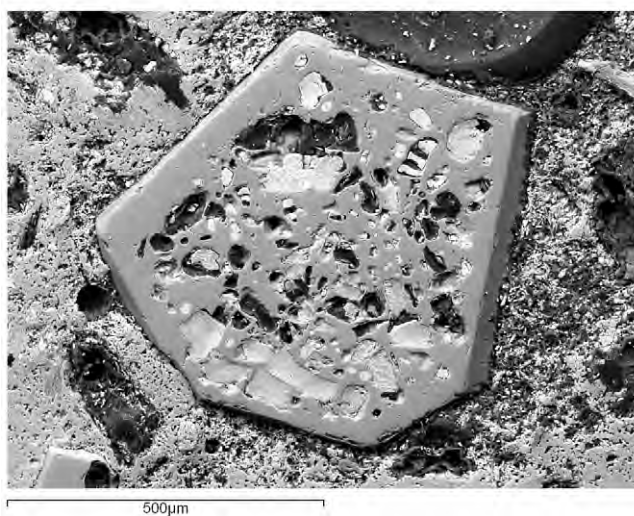


Figura 4-149. Micrografía MEB de una sección de cuarzo ideomorfo que ha perdido parte de sus inclusiones.

El otro componente de base silicatada de los yesos de Albarracín, son las arcillas, en su forma activada por la temperatura, generando fases hidráulicas, que fraguan en presencia de agua lentamente a lo largo del tiempo (figura 4-151) o en su forma no alterada en la que se mantienen como una impureza relativamente inerte, como si se tratara de un árido (figura 4-152). La composición de las fases hidráulicas se ha

recogido casi siempre enriquecida en magnesio y en hierro. Es posible que la presencia de estos iones haya favorecido la activación de las arcillas.

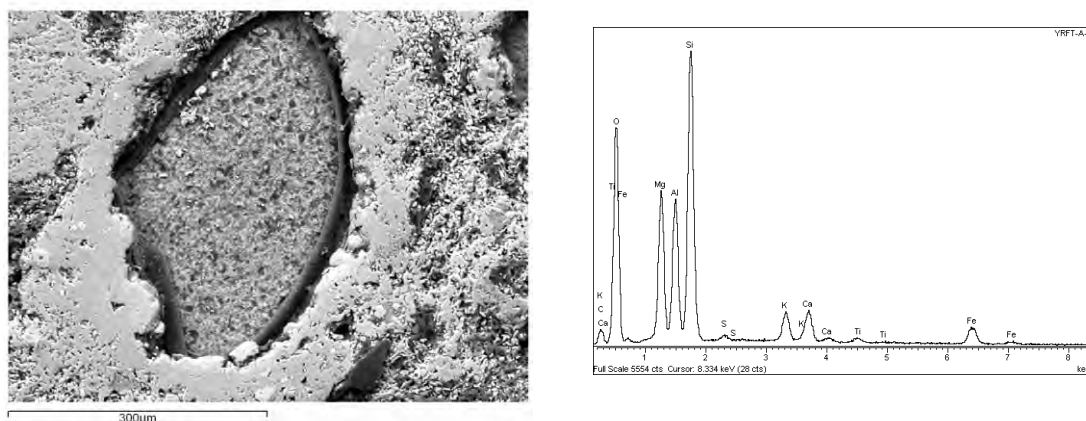


Figura 4-150. Micrografía del punto B de la figura 4-148, con su microanálisis EDAX, se observa un resto orgánico rodeando a la masa de silicatos (probablemente un resto del combustible de cocción).

El microanálisis del punto C nos muestra una composición mezcla de una arcilla, enriquecida en silicio y un sulfato (yeso o anhidrita), puede tratarse de una zona de intercalaciones.

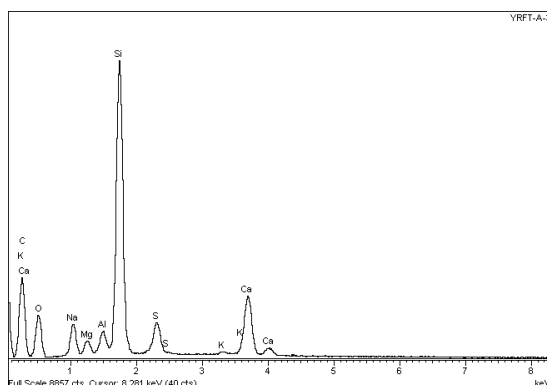


Figura 4-151. Microanálisis EDAX del punto C de la figura 4-148.

El cristal marcado con una D en la figura 4-148 tiene un aspecto completamente distinto, tanto en su hábito, como en su tono de gris y brillo. Su analítica muestra que se trata de una masa de alto contenido en calcio (figura 4-153), que corresponde con la calcita encontrada por difracción de rayos x (figura 4-145) y por microscopía óptica de polarización (figura 4-146).

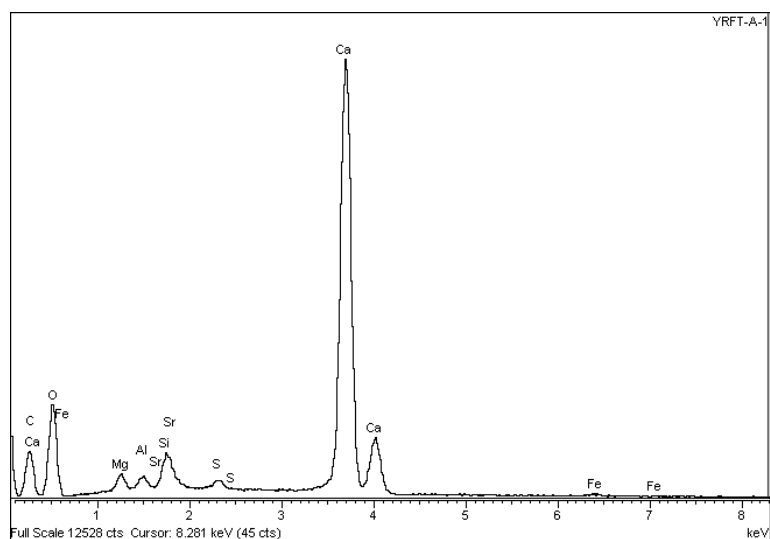


Figura 4-152. Microanálisis EDAX de la masa D, de la figura 4-148. Se observa un contenido muy alto en calcio, con estroncio, hierro, magnesio y azufre.

Como en otros cristales en las que se encontró un alto contenido en calcio (ensayo edométrico, figura 4-141), éste elemento se encontraba acompañado por el estroncio y el hierro, procedentes de algunas piedras de yeso en las que se producía cierto intercambio con el calcio.

5	CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	265
5.1	Conclusiones	265
5.2	Futuras líneas de investigación	266

5 CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

5.1 Conclusiones

El presente trabajo ha tenido por objetivo fundamental explicar el comportamiento del yeso de fabricación tradicional empleado en revestimientos exteriores.

Este yeso se fabrica en hornos abovedados conformados por piedras de yeso directamente extraídas de cantera. Estas piedras contienen con mucha frecuencia impurezas entre las que destacan las arcillosas. La propia dinámica de funcionamiento del horno tradicional da lugar a la obtención de productos de deshidratación en un amplio abanico de temperaturas.

Estas dos circunstancias, la presencia de impurezas y la dinámica del horno, generan un producto final complejo y multifásico, cuyo proceso de rehidratación genera una macroestructura que se construye en dos tiempos, con un fraguado inicial (durante la aplicación del material) en el que se hidratan parcialmente algunas fases y un fraguado dilatado en el tiempo en el que con la humedad ambiental, en los primeros años de exposición al exterior, acaban de fraguar todas las fases cerrando la porosidad y aumentando las resistencias mecánicas del revestimiento.

A partir del estudio experimental, con muestras y probetas fabricadas a partir de yeso artesanal (Yesos y Minas S.L. Albarracín, Teruel) se han alcanzado las siguientes conclusiones:

- 1. El yeso de Albarracín está compuesto por anhidrita e impurezas activas e inertes (sílice cristalina y amorfa; arcillas y fases hidráulicas) producidas por la naturaleza del sistema de fabricación artesanal, en un horno con un intervalo de temperatura entre 200 y 1000°C con alimentación continua de combustible durante 36 horas.***
- 2. La anhidrita conjuntamente con las fases hidráulicas fraguan en etapas sucesivas, mejorando con el tiempo y en presencia de humedad las propiedades físicas y mecánicas del producto final.***
- 3. El sistema de hidratación es de una gran complejidad y tiene una cinética muy lenta, en presencia de impurezas.***

- 4. Los iones presentes en el yeso y en las impurezas que le acompañan, fundamentalmente estroncio y hierro, influyen en el color del producto final y en los procesos de deshidratación e hidratación.**
- 5. El buen comportamiento del yeso de fabricación artesanal al exterior se debe a la naturaleza de sus fases minerales y al sistema de hidratación de éstas**
- 6. El contenido de cal producido en la descomposición térmica del yeso en revestimiento al exterior evoluciona carbonatándose. Por lo que el contenido en cal o calcita de los yesos tradicionales puede provenir de una fuente interna al sistema y no en todos los casos de un aditivo añadido al producto.**
- 7. A nivel metodológico se confirma la utilidad y adecuación del ensayo físico de hidráulica y se demuestra la idoneidad de las técnicas geológicas para la caracterización de materiales históricos inorgánicos.**

5.2 Futuras líneas de investigación

- Estudio del diagrama de fases Presión - Temperatura - Tiempo (PTT) del sistema CaSO_4 -Fórmula general de una arcilla- SiO_2 en el régimen de un horno tradicional.
- Fabricación industrial del yeso artesanal a partir de la determinación de la composición cuantitativa de dichos yesos para poder formular y ensayar nuevos yesos industriales con las propiedades de los artesanales.
- Profundización en el estudio de los mecanismos de fraguado atendiendo a los mecanismos de crecimiento cristalino.
- Análisis de los soportes y los sistemas de aplicación de los revestimientos exteriores de yeso, en edificios construidos, observando el estado de conservación y la patología.
- Desarrollo de sistemas de aplicación mecánica de los nuevos yesos para exteriores.

6	BIBLIOGRAFÍA.....	273
---	-------------------	-----

6 BIBLIOGRAFÍA

ABENZA, B., (2008). Aplicación del yeso en exteriores: Análisis de dosificaciones en laboratorio y estudio de campo en la ciudad de Cuenca. Trabajo de doctorado inédito. ETS.Arquitectura.UPM.

ADAM, C., (2003). Atomistic modelling of the hydration of CaSO_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 174, pp. 141-151.

ADAMS, J., KNELLER, W. y DOLLIMORE, D., (1992). Thermal analysis (TA) of lime- and gypsum-based medieval mortars. *Thermochimica Acta*, Vol. 211, pp. 93-106.

AENOR, (2004). UNE-EN 13279-2 Yesos de construcción y conglomerantes a base de yeso para la construcción. Parte 2: Métodos de ensayo.

AENOR, (1996). UNE 103601 Ensayo del hinchamiento libre de un suelo en edómetro.

AENOR, (1985). UNE 102-039 Yesos y escayolas de construcción. Determinación de la dureza Shore C, y de la dureza Brinell.

AGUIRRE, A., (1993). Diccionario temático de Antropología. Barcelona: Boixaren Universitaria.

ALI, N.M., AGARWAL, A.K., SOLANKEY, S.K. y HANDDO, S.K., (2000). High-performance, marble like plaster coatings. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 977-980.

ALÍA, F. y ET AL, (1990). Estudio del proceso de rehidratación de la basanita mediante espectroscopía IR y RAMAN. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, Vol. 13, pp. 3.

ALLOZA IZQUIERDO, R. y MARZO BERNA, P., (2005). Los morteros antiguos. *Kausis*, Vol. 3, pp. 46-52.

ALMAGRO, A., (2001). Un aspecto constructivo de las bóvedas en Al-Andalus. *Al-Qantara. Revista de estudios árabes*, Vol. XXII, pp. 147-170.

ALMAGRO, A., (1993). Urbanismo y Arquitectura en la Sierra de Albarracín. *Cartillas Turolenses nº 14* Teruel: Instituto de Estudios Turolenses (CSIC).

ALMAGRO, A., (1991). Arquitectura mudéjar de Teruel. In: G.M. BORRAS, ed, *Teruel Mudéjar. Patrimonio de la humanidad*. Zaragoza: Ibercaja, pp. 158-200.

ALMAGRO, A., (1984). *El yeso, material mudéjar*, Actas del III Simposio internacional de Mudejarismo, 1984, pp453-457.

ALMAGRO, A. y ARCE, I., (1996). El alcázar omeya de Amman, crisol de técnicas constructivas, A. DE LAS CASAS, S. HUERTA y E. RABASA, eds. In: *Actas del Primer Congreso Nacional de Historia de la Construcción*. 19-21 septiembre 1996 1996, I. Juan de Herrera; CEHOPU pp25-30.

AMATHIEU, L. y BOISTELLE, R., (1986). Improvement of the mechanical properties of set plasters by means of four organic additives inducing {-101} faces. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 79(2), pp. 169-171.

ANG, C.N. y WANG, Y.C., (2004). The effect of the water movement on specific heat análisis Ander natural fire exposure. *Construction and Building Materials*, Vol. 18, pp. 505-515.

ANTOLINI, P., (1977). The geology of calcium sulphates: gypsum and anhidryte, M. MURAT y M. FOUCAULT, eds. In: *Sulfates de calcium et matériaux dérivés/Calcium sulfates and derived materials*, Mayo 1977, pp1-25.

ARCE, I., (2001). The early islamic stucco techniques and the Parto-Sassanian Tradition. Continuity and change. *Scienza e Beni Culturali*, Vol. 17, pp. 107-123.

ARCE, I., (2001). The Umayyad carved stucco from Amman Citatel Congregational Mosque. *Scienza e Beni Culturali*, Vol. 17, pp. 125-140.

ARENS, P., (2002). *Untersuchung und Entwicklung von Gipsmörteln für den Außenbereich unter besonderer Berücksichtigung der Wasserresistenz*, Universität Siegen.

ARREDONDO Y VERDÚ, F. y REVISTA DE OBRAS PÚBLICAS, (1991). Yesos y cales. Madrid: Revista de Obras Públicas, Servicio de Publicaciones.

ARREDONDO, F., (1962). Estudio de materiales. Tomo II. El yeso. Madrid: Instituto Eduardo Torroja.

ARREDONDO, F., (1952). Estudio del yeso III. Coloración. *Revista del Instituto Técnico de la Construcción y el Cemento*, Vol. 49, pp. 614-615.

ARREDONDO, F., (1952). Estudio del yeso IV. Impermeabilización. *Revista del Instituto Técnico de la Construcción y el Cemento*, Vol. 49, pp. 614-616.

ARREDONDO, F. y ALAMÁN, A., (1960). Estudio de materiales. Madrid: Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento.

ASSOCIATION OUVRIÈRE DES COMPAGNONS DU DEVOIR, (1994). La plâtrerie, le staff et le stuc. Paris: Librairie du Compagnonnage.

ASTILLEROS, J.M. y JORDÁN, G., (2004). El empleo del AFM Hidrotermal en el estudio de la deshidratación térmica del yeso. *Macla*, Vol. 2, pp. 51.

ASTM, (2000). C61/C61 M-00 Standard Specification for *Gypsum Kenec's Cement*.

- AVAS,T., OLGUM,A. y ERDOGAN,Y.,(2005). Setting and hardening of borogypsum–Portland cement clinker–fly ash blends. Studies on effects of molasses on properties of mortar containing borogypsum. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 711-718.
- BADENS, E., VEESLER, S. y BOISTILLE, R., (1999). Crystallization of gypsum from hemihydrate in presence of additives. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 198/199, pp. 704-709.
- BADENS, E., VEESLER, S. y BOISTILLE, R., (1998). Crystallization of gypsum from hemihydrate in presenceof additives. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 198/199, pp. 704-709.
- BALL, M.C. y NORWOOD, L.S., (1969). Studies in the System Calcium Sulphate-Water. Part I. Kinetics of Dehydration of Calcium Sulphate Dihydrate”. *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 1633-1637.
- BALL, M.C. y URIE, R.G., (1970). Studies in the System Calcium Sulphate-Water. Part II. Kinetics of Dehydration of Calcium Sulphate Hemihydrate. *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 528-530.
- BALLIRANO y ET AL, (2001). The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate. *European journal of mineralogy*, Vol. 13, pp. 985-993.
- BARAHONA RODRIGUEZ, C., (1992). Revestimientos continuos en la Arquitectura tradicional española. Madrid: Ministerio de Obras Públicas y Transportes.
- BARAHONA, C., (2000). Técnicas para revestir fachadas. Madrid: Munilla-Leria.
- BARAHONA, C., (1990). *Acabados exteriores con revestimientos continuos en la restauración de edificios*. Tesis Doctoral UPM.
- BAYER, (1994-06-15). Process for producing water-repellent porous plaster moulded bodies. EP0601007.
- BAYER, (1989-03-15). Self levelling mortar mixture. EP036791 (B1).
- BEARD, G., (1983). Stucco and Decorative Plasterwork in Europe. London: Thames and Hudson.
- BERETKA, J., CROOK, M. y KING, G.A., (1982). Effect of Calcium Oxide on the Hydration of Calcined By-Product Gypsum. *J. Chem, Thech. Biotechnol*, Vol. 32, pp. 600-606.
- BETRETKA, J., (1970). The Dehydration of gypsum in an electron microscope. *Aust. J. Chem.*, Vol. 23, pp. 1501-1505.
- BEZOU, C. y ET AL, (1995). Investigations of the Crystal Structure of g CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$ by Power Diffraction Metthods. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 117(1), pp. 165-176.

- BIJEN, J., (1992). Polymer modified glass fibre reinforced gypsum. *Materials and Structures*, Vol 25, pp 107-114.
- BOBSBASCH, D. y HOCELLA, M.F., (1996). Gypsum growth in the presence of growth inhibitor: a scanning force microscopy study. *Chemical Geology; Chemical And Biological Control On Mineral Growth And Dissolution Kinetics, American Chemical Society Meeting*, Vol. 132(1-4), pp. 227-236.
- BOYNTON, R.S., (1998). Chemistry and Technology of Lime and Limestone. New York: John Wiley and Sons Inc.
- BPB PLC, (2007). Water-proofing of a gypsum based product formed from a plaster compound using polysiloxane and pregelified starch containing compounds, for the subsequent fabrication of plaster tiles and plates. FR2897863-A1.
- BRANDT, F. y BOBSBASCH, D., (2001). Bassanite dissolution and gypsum precipitation in the presence of cellulose ethers. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 233, pp. 837-845.
- BRUQUETAS, R., (1994). El trabajo de la yesería en España. En T. GÓMEZ, ed, *La obra en yeso policromado de los Corral de Villalpando*. Madrid: ICRBC- Ministerio de Cultura, pp. 76-83.
- BURG, J., LÓPEZ, M. y MONJO, J., (1976). El yeso en España y sus aplicaciones constructivas. Madrid: Del Castillo.
- BURGIO, L., CLARK, R.J.H. y ROSSER-OWEN, M., (2006). Raman analysis of ninth-century Iraqi stuccoes from Samarra. *Journal of Archaeological Science*, Vol. in press, pp. 1-7.
- BUSTAMANTE, R., GONZÁLEZ, F., LASHERAS, F. y SANZ, D., (2005). Revestimiento de los patios madrileños, soluciones y alternativas, *I Jornadas de investigación en construcción*, 2005.
- BUSTAMANTE, R. y SÁNCHEZ, M.I., (2007). Estudio de los enlucidos de yeso de la iglesia de San Pedro de los Francos de Calatayud. *Materiales de Construcción*, Vol. 57(286), pp. 53-64.
- CABRERA, J.M., (1992). Contaminación y patrimonio: Punto de vista del restaurador, *Encuentro europeo patrimonio histórico artístico y contaminación*, 1992.
- CABRERA, J.M., (1991). Materiales de separación: sus mecanismos de actuación y criterios de selección (limpieza y protección de fachadas). *Jornadas sobre Restauración y Conservación de Monumentos*, 1991.
- CANO, R. y CHATELAIN, P., (1958). Sur les produits de déshydratation du gypse. *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist*, Vol. 81, pp. 10-11.

- CARDELL-FERNÁNDEZ, C. y NAVARRETE-AGUILERA, C., (2006). Pigment and plasterwork analyses of nasrid polychromed lacework stucco in the Alhambra (Granada, Spain). *Studies in conservation*, Vol. 51, pp. 161-176.
- CARRIERES & SABLIERES RHIN & MOSELLE, (1992). Hydraulic binder based on calcium sulphate and aluminat(s), contg. additives, pref. ettringite crystal habit modifier and setting retarder for high mechanical strenght. 1992-302176 edn. FR2671342-A1.
- CASPAR, J.P. y ET AL, (1996). *Influencia de la microestructura del yeso fraguado sobre sus propiedades mecánicas, XXI Congreso de la Eurogypsum*, 1996.
- CAVIRO, B.M., (2006). Influencias andalusíes en el arte cristiano castellano y leonés. *Patrimonio histórico de Castilla y León*, Vol. 27, pp. 23-34.
- CAVIRO, B.M., (1980). Mudejar Toledado. Palacios y conventos. Edición propia.
- CAZALLA, O., RODRÍGUEZ NAVARRO, C., SEBASTIÁN, E., CULTRONE, G. y DE LA TORRE, M. J., (2000). Aging of lime putty: effects on traditional lime mortar carbonation. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83(5), pp. 1070-1076.
- CERCÓS, S.L., (2001). Pastas y morteros de yeso teñido. *BIA*, pp. 44-52.
- CERRULLI, T. y ET AL, (2003). Durability of traditional plasters with respect to blast furnace slag-based plaster. *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 1375-1383.
- CHANG, L., HOWIE, R.A. y ZUSSMAN, J., (1996). Rock forming minerals Volumen 5B : Sulphates, Carbonates, Phosphates and Halites. Harlow: Longman.
- CHAPPUIS, J., (1999). A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 156, pp. 223-241.
- CHATTERJI, S. y JEFFREY, J.W., (1963). Crystal Growth during the Hydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. *Nature*, Vol. 4905, pp. 463-464.
- CHEN, C., LIU, L. y YANG, Y., (2001). High-pressure phase transformation in CaSO_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 62, pp. 1293-1298.
- CHOISY, A., HUERTA FERNÁNDEZ, S., LÓPEZ MANZANARES, G. y INSTITUTO JUAN DE HERRERA, (2006). El arte de construir en Egipto. Madrid: Instituto Juan de Herrera.
- COLAK, A., (2001). Characteristics of acrylic latex-modified and partially epoxy-impregnated gypsum. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 1539-1547.
- COLAK, A., (2001). The long term durability performance of Gypsum-Portland cement-natural pozzoland blends. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, pp. 109-115.

- COLLADO, O., (1999). Parque Cultural de Albarracín. Colección Parques Culturales de Aragón. Zaragoza: Diputación General de Aragón. Departamento de Cultura y Educación.
- COLLADO, O. y PEÑA, J.I., (1986). Asi es...la ciudad de Albarracín. Zaragoza: Guara.
- COLOMBANI, J. y BERT, J., (2007). Holographic interferometry study of the dissolution and diffusion of gypsum in water. *Geochimica et cosmochimica acta*, Vol. 71, pp. 1913-1920.
- COLUSSI, I. y LONGO, V., (1974). La decomposizione termica del solfato di calcio. // *cemento*, Vol. 2, pp. 75-98.
- COLUSSI, I. y LONGO, V., (1970). La decomposizione termica del solfato di calcio. // *cemento*, Vol. 2, pp. 75-98.
- COPPOLA, L., BELZ, G., DINNELI, G. y COLLEPARDI, M., (1996). Prefabricated building elements based on FGD gypsum and ashes from coal-ired electric generating plants. *Materials and Structures*, Vol. 29(189), pp. 305-311.
- COTRIM, H., VEIGA, M.R. y BRITO, J., (2008). Freixo palace: Rehabilitation of decorative gypsum plasters. *Construction and Building Materials*, Vol. 22, pp 41-49.
- COURNIL, M. y GALTIER, P., (1982). Etude des systemes fermes : solution liquide-solide pulverulen. I Conditions et stabilite de l'equilibre. *Journal de chimie physique*, Vol. 79(5), pp. 421-426.
- CSTB, (1985). Construire en plâtre dan les pays en developpement, *Actas du Colloque CSTB*, 21-22 Mayo 1985, .
- DALIGAND, D., (1985). Le plâtre et ses techniques de production, (Première partie). *Ciment, Betons, plâtres, chaux*, Vol. 753, pp. 83-88.
- DAVEY, N., (1961). A History of Building Materials. London: Phoenix.
- DE VILLANUEVA, J. y FERNÁNDEZ MUÑOZ, A.L., (1984). Arte de albañileria. Madrid: Editora Nacional.
- DEGRYSE, P., ELSEN, J. y WAELEKENS, M., (2002). Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, pp. 1457-1463.
- DELMASTRO, A., MONTANARO, L. y BACHIORRINI, A., (1987). Influence of the sinthesis process on the reactivity to water of CaSO₄-II: The role of the specific surface and microstructural disorder. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 17(4), pp. 391-399.
- DELUIL, M., (1979). Gypsum construction parts. *Chemical Abstracts*, Vol. 91, pp. 145114d.

DIDEROT, D., (1713-1784). Recueil de planches, sur les sciences, les arts libéraux, et les arts mécaniques: avec leur explications. Edición facsímil de 1965 de Henry Vernier. Paris.

DIEHL, J.R., (1965). Manual of Lathing and Plastering. New York: Mac Publishers Association.

DÍEZ REYES, C., (2004). En torno al yeso. *Informes de la construcción*, Vol. 56(493), pp. 13-18.

DORREGO, F., LUXAN, M.P. y SOTOLONGO, R., (1996). Los trabadillos: Origen, utilización y técnicas de preparación, *Actas del I Congreso Nacional de Historia de la Construcción*, 1996.

DOW CORNING CORP, (2000). Composition for hydrophobing gypsum for use e.g. as building materials. EP1083157-A.

DOW CORNING LTD, (1998). Making gypsum hydrophobic by mixing with two silane(s) - such as methyltrimethoxysilane as the first silane, and N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane as the second silane. 1998-078781.

DOW CORNING LTD, (1997). Rendering sypsum hydrophobic- comprises admixing in water gypsum, silane and non-emulsified polysiloxane. EP796826-A.

EDWARDS, H., (2003). Illumination of a medieval mystery: the FT-Raman spectroscopic analysis of red pigment from a medieaval corbel in the church St Clemet of Rome, Fiskerton. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 661-662, pp. 271-277.

EDWIN, C. y ECKEL, C.E., (1922). Cements, limes and plasters. 2ª edn. New York: John Wiley and Sons.

EIPELTAUER, E., (1965). Façonnage a la mouleuse de matiérs á base de d'anhydrite. Viena.

EL HAJJOUJI, A. y MURAT, M., (1987). Strenght development and hydrate formation rate. Investigation on anhydrite binders. *Cement and Concrete Research*, Vol. 17(5), pp. 814-820.

ELERT, K. y ET AL, (2002). Lime mortars for the conservation of historic buildings. *Studies in conservation*, Vol. 47(1), pp. 62-75.

ENELESCU, M., (1977). Données sur quelques ciments particuliers à base de sulfate de calcium. *Materiaux et constructions*, Vol. 11(61), pp. 57-61.

ENGELKE, H., (1979). Veränderung mechanischer Eigenschaften von Gipsbaustoffen bei und nach Durchfeuchtung. *ZKG*, Vol. 11, pp. 560-568.

FINOT, E., (2000). Correlation between surface forces and surface reactivity in the setting of plaster by atomic force microscopy. *Applied Surface Science*, Vol. 161, pp. 316-322.

FINOT, E. y ET AL, (2001). Correlating surface forces with surface reactivity of gypsum crystals by atomic force microscopy. Comparison with rheological properties of plaster. *Solid State Ionics*, Vol. 141-141, pp. 39-46.

FINOT, E. y ET AL, (1997). Reactivity of gypsum faces according to the relative humidity by scanning force microscopy. *Surface Science*, Vol. 384, pp. 201-217.

FISHER, H.B. y VTOROV, B., (2002). Characterization of historical gypsum mortars. *ZKG International*, Vol. 55(5), pp. 92-99.

FOLLNER, S. y ET AL, (2002). On the real structure of gypsum crystals. *Crystal research and Technology*, Vol. 37(2-3), pp. 207-218.

FOLLNER, S. y ET AL, (2002). The setting behaviour of alpha and beta $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ as a function of crystal structure and morphology. *Crystal research and Technology*, Vol. 37(10), pp. 1075-1087.

GARATE, I., (1999). Artes de los yesos. Yeserías y Estucos. Madrid: Munilla-Lería.

GARATE, I., (1994). Artes de la cal. Madrid: Ministerio de cultura.

GARCÍA-CARMONA, J. y ET AL, (2003). Morphological characteristics and aggregation of calcite crystals obtained by bubbling CO_2 through a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension in the presence of additives. *Powder Technology*, Vol. 130, pp. 307-315.

GARCÍA-SANTOS, A., (1988). *Comportamiento mecánico de yeso reforzado con polímeros sintéticos*, ETSAM.

GARG, M., SINGH, M. y KUMAR, R., (1995). Some aspects of the durability of a phosphogypsum-lime-fly ash binder. *Construction and Building Materials*, Vol. 10(4), pp. 272-279.

GASPAR, D., (1996). Morteros de albañilería. Clasificación y propiedades. In: F. MINGARRO, ed, *Degradación y Conservación del Patrimonio Arquitectónico*. Madrid: Complutense, pp. 179-190.

GASPAR, D., (1993). Morteros de cal y yeso. Durabilidad y Aplicaciones, *III Jornadas sobre conservación y tratamiento de la piedra en monumentos y en la construcción*, 1993.

GEORGIA PACIFIC CORP y SELLERS D G, (1992). Water resistant gypsum mixt. prepn. esp. for plasterboard - by mixing burnt gypsum, with water contg. siloxane, pref. poly-organo-hydrogen-siloxane, moulding and setting. DE4124892-A1.

GHORAB, H.Y., RAGAI, J. y ANTAR, A., (1986). Surface and bulk properties of ancient Egyptian mortars. Part I: X-ray diffraction studies. *Cement and Concrete Research*, Vol. 16(6), pp. 813-822.

GLASENAPP, M., (1910). Studies of Stucco, Dead Burned and Estrich plaster. *Chemical Abstracts*, Vol. 4, pp. 96-97.

GMOUH, A. y ET AL, (2003). Changes in plaster microstructure by pre-stressing or by adding gypsum grains: microstructural and mechanical investigations. *Materials Science & Engineering*, Vol. A 352, pp. 325-332.

GMOUH, A. y ET AL, (2003). Development and validation of a dimensional variation measurement set-application to the plaster setting. *Materials Science & Engineering*, Vol. A352, pp. 325-332.

GÓMEZ, T., (1994). La obra en yeso policromado de los Corral de Villalpando. Madrid: ICRBC. Ministerio de Cultura.

GONZÁLEZ, M., (2000). *Recuperación de morteros romanos de cal y chamota en aplicaciones actuales*, Tesis Doctoral. UPM.

GONZÁLEZ, M. y VILLANUEVA, L., (2003). Evolución de las resistencias a largo plazo en los morteros hidráulicos de cal aérea y chamota, *Actas de la VII Jornada de aplicaciones arquitectónicas de materiales*, 2003.

GULEC, A., (1998). Characterization of Mortars and Plasters from Historic Monuments in Turkey. In: BAER, FITZ y LIVINGSTON, eds, *Conservation of Historic Brick Structures*. Shaftesbury: Donehead, pp. 200-221.

GULEC, A. y TULUN, T., (1997). Phisico-chemical and petrographical studies of old mortars and plasters of Anatolia. *Cement and Concrete Research*, Vol. 27(2), pp. 227-234.

GUTIERREZ, M., (1985). La geología y los recursos minerales de la provincia de Teruel. Teruel: Instituto de estudios Turolenses.

GYSEL, M., (2002). Anhydrite Dissolution Phenomena: Three Case Histories of Anhydrite Karst Caused by Water Tunnel Operation. *Rock Mech. Rock Engng*, Vol. 35(1), pp. 1-21.

HAWTHORNE, F.C. y FERGUSON, R.B., (1975). Anhydrous sulphates. II. Refinement of the cristal structure of Anhydrite. *Canadian Mineralogist*, Vol. 13, pp. 289-292.

HEIDELBERGER ZEMENT AG, (1989). Waterproof building material and binder production from anhydrite and filler with added quicklime or slaked lime, reducing energy consumption. 1989-207606 edn. DE3743467-A1;

- HUDSON-LAMB, D.L., STRYDOM, C.A. y POTGIETER, J.H., (1996). The thermal dehydration of natural gypsum and pure calcium sulfate dihydrate (gypsum). *Thermochica Acta*, Vol. 282/283, pp. 483-492.
- HUGO, J.F. y GUILHOT, B., (1982). Role of the temperature de cuisson sur les proprietes de l'anhydrite. *Cement and Concrete Research*, Vol. 12(6), pp. 735-742.
- HULBURT, C. y KLEIN, C., (1991). Manual de mineralogía de Dana. Barcelona: Reverté.
- IGME, (1983). Mapa Geológico Nacional. Serie MAGNA, Hoja 566, *Cella*.
- IGN, (2005). Mapa Topográfico Nacional de España 1:25.000 Hoja 566-3. *Albarracín*.
- INOUE, T. y NISHIOKA, K., (2000). Effects of impurity upon the habit changes in NaBrO₃ crystals grown from aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 212, pp. 507-511.
- ISRAEL, D., (1996). Untersuchungen ubre den Zusammenhang zwisshen Hydratatonsgrad, Biergezung-festigkeit und Gefüge abbindenden Anyhidrits. *ZKG International*, Vol. 4.
- JAMIL, A., MURAT, M., EL HAJJOUJI, A. y DAVILLER, D., (1988). Investigation on some factors affecting the reactivity of synthetic orthorhombic anhydrite with water. II. Role of superficial defects. *Cement and Concrete Research*, Vol. 18(1), pp. 74-80.
- JEANDOT, G. y MURAT, M., (1971). Morphologie des produits d'hydratation des sulfates de calcium es des plâtres industriels. *Reveuev des matériaux de construction*, Vol. 674-675, pp. 313-317.
- JEULIN, D., MONNAIE, P. y PÉRONNET, F., (2001). Gypsum morphological analysis and modeling. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 23, pp. 299-311.
- JIMÉNEZ, A., (2001). La ciudad de Albarracín y su Palacio Episcopal. *Restauración y rehabilitación*, pp. 32-41.
- JONES, W., (1996). Dictionary of Industrial Archeology. London: Sutton.
- KALIL, A.A., HUSSEIN, A.T. y GAD, D.M., (1971). On the Thermochemistry of Gypsum. *Journal of Applied Chem. Biotechnol*, Vol. 21, pp. 314-316.
- KAVAS, T., OLGUM, A. y ERDOGAN, Y., (2005). Setting and hardening of borogypsum–Portland cement clinker–fly ash blends. Studies on effects of molasses on properties of mortar containing borogypsum. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 711-718.
- KINGERY, W.D., VANDIVIER, P.B. y PRICKETT, M., (1988). The begginings of pyrotechnology, part II: production and use of lime and gypsum plaster in the pre-pottery neolithic near east. *Journal of field archaeology*, Vol. 15(2), pp. 219-224.

KNAUF, (1992-09-16). Flowing plaster. EP0503451.

KNAUF GIPS KG, (2007). Process for production of improved gypsum plasterboard involving: mixing of one or more Ca sulfate phases, water and crystal modifier useful in plasterboard production gives products of faster drying rate and increase stability. WO2007110428-A1.

KOSTOV, I., (1999). Crystal habits of minerals. Sofia: Academic Publishing House & Pensoft Publishers.

KOVLER, K., (2001). Enhancing water resistance of cement and gypsum-cement materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, (sep/oct), pp. 349-355.

KOVLER, K., (1998). Setting and hardening of gypsum-portland cement-silica fume blends, part 1: temperature and setting expansion. *Cement and Concrete Research*, Vol. 28(3), pp. 423-437.

KOVLER, K., (1998). Setting and hardening of gypsum-portland cement-silica fume blends, part 2: early strength, DTA, XRD, and SEM observations. *Cement and Concrete Research*, Vol. 28(4), pp. 523-531.

KUMAR, S., (2002). A perspective study on fly ash-lime-gypsum bricks and hollow blocks for low cost housing development. *Construction and Building Materials*, Vol. 16, pp. 519-525.

KUNTZE, R.A., (1983). The chemistry and the tecnology of gypsum, *Simposium ASTM*, 14-15 abril 1983.

LACOUR, V., (1985). La construcción en plâtre, une solution pour les pays en développement. *C.S.T.B.* , pp. 13-17.

LADE, K., WINKLER, A. y ARMENTER DE MONASTERIO, F., (1960). Yesería y estuco : revoques, enlucidos, moldeos, rabbit. Barcelona: Gustavo Gili.

LAFARGE, (2002-03-28). Surfactand composition for gypsum plaster board. EP1328485.

LASHERAS, F., (1989). *Modelo teórico de comportamiento mecánico del yeso*, Tesis Doctoral UPM.

LEA, F.M., (1960). Química del cemento y el hormigón. Madrid: ETSI de Caminos, Canales y Puertos.

LIEBIG, E. y ALTHAUS, E., (1997). Kaolinite and montmorillonite as pozzolanic components in lime mortars untread and after thermal activation. *ZKG International*, Vol. 05, pp. 282.

LIVINGSTON, R., WOLDE-TINSAE, A. y CHATURBAHALI, A., (1991). The use of gypsum mortar in historic buildings, *General studies, materials and analysis : proceedings of the Second International Conference*, 1991, pp157-165.

LOOS, D. y ET AL, (2004). Experimental investigation and modelling of the solubility of calcite and gypsum in aqueous systems at higher ionic strength. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 219, pp. 217-227.

LORENZO DE SAN NICOLAS, (1639). Arte y uso de arquitectura .. S.I.

LUCAS, G., (2003). High-temperatures gypsum plaster on historic exteriors. A plea for gypsum. *ZKG International*, Vol. 56(8-9), pp. 54-65.

LUCAS, G., (2003). The special features of high-temperatures gypsum mortar as a building material. *ZKG International*, Vol. 56(8-9), pp. 78.

LUXAN, M.P., DORREGO, F. y LABORDE, A., (1995). Ancient gypsum mortars from St. Engracia (Zaragoza, Spain): Characterization. Identification of additives and treatments. *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, pp. 1755-1765.

LUXAN, M.P., DORREGO, F. y SOTOLONGO, R., (1997). Morteros de cal y yeso. Tecnologías tradicionales y soluciones actuales. *Restauración y rehabilitación*, Vol. 1, pp. 90-92.

MADOZ, P., (1850). Diccionario Geográfico de España. Edición facsimil (1986). Zaragoza: Ámbito.

MAHMOUD, M.H.H. y ET AL, (2004). Crystal modification of calcium sulfate dihydrate in the presure of some surface active agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 270, pp. 99-105.

MAKSOD, M.A. y ASHOUR, A., (1981). Heat of hydratation as a method for determining the composition of calcined gypsum. *Thermochica Acta*, Vol. 46(3), pp. 303-308.

MALTA DA SILVEIRA, P., VEIGA, M.R. y BRITO, J., (2007). Gypsum coatings in ancient buildings. *Construction and Building Materials*, Vol. 21, pp. 126-131.

MANDAL,P.K. y MANDAL,T.K.,(2002). Anion water in gypsum and hemihydrate. *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 313-316.

MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., BAKOLAS, A. y MOROPOULOU, A., (2003). Physico-chemical study of Cretean ancient mortars. *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 651-661.

MARFIL, R., (1970). Estudio petrogenético del Keuper en el sector meridional de la Cordillera Ibérica. *Estudios Geológicos*, Vol. 26, pp. 113-161.

MARTÍN JIMÉNEZ, C., (2004). Restauración de yeserías. *Informes de la construcción*, Vol. 56(493), pp. 39-45.

MATSUOKUA, K. y MASTSUSHITA, T., (1976). Improving waterproofness of hardened gypsum products with barium sulfate. *Chemical Abstracts*, Vol. 84, pp. 78812v.

MATSUOKUA, K. y MASTSUSHITA, T., (1976). Improving waterproofness of hardened gypsum products with sodium carbonate. *Chemical Abstracts*, Vol. 84, pp. 78811u.

MC ADIE, H., (1964). The effect of water vapor upon the dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 42, pp. 792-801.

MIDDENDORF, B., (2002). Physico-mechanical and microstructural characteristics of historic and restoration mortars based on gypsum: current knowledge and perspective. *Geological Society London, Special Publications*, Vol. 205, pp. 165-176.

MIDDENDORF, B., (1998). Charakterisierung historischer Mörtel aus Ziegelmauerwerk und Entwicklung von wasserresistenten Fugenmörteln auf Gipsbasis. Universität-Gesamthochschule Siegen.

MIDDENDORF, B., HUGHES, J.J., CALLEBAUT, K., BARONIO, G. y PAPAYIANNI, I., (2005). Investigative methods for the characterisation. *Materials and Structures*, Vol. 38, pp. 761-769.

MIDDENDORF, B. y KNOFEL, D., (1998). Gypsum and Lime Mortars of Historic German Brick Buildings. In: BAER, FITZ y LIVINGSTON, eds, *Conservation of Historic Brick Structures*. Shaftesbury: Donehead, pp. 197-208.

MIDDENDORF, B. y KNOFEL, D., (1998). Characterization of Historic Mortars from Buildings in Germany and The Netherlands. In: BAER, FITZ y LIVINGSTON, eds, *Conservation of Historic Brick Structures*. Shaftesbury: Donehead, pp. 179-196.

MIDGLEY, H.G., (1978). The use of thermoanalytical techniques for the detection of chemical attack on high alumina cement concrete. *Thermochica Acta*, Vol. 27(1-3), pp. 281-284.

MIRANDA, A. y TORET, A., (1984). La técnica tradicional del yeso en la región de Murcia. *BIA*, Vol. 68, pp. 38-41.

MITSUBISHI, (1983-10-25). Method for sheet forming a gypsum hardened body. US4411702.

MITSUBISHI CHEM CORP y YOSHINO SEKKO KK, (1996). Water repellent gypsum board - comprises gypsum board composition of gypsum and cpd(s) from methyl: hydrogen polysiloxane, cement, calcium silicate hydrate, magnesium oxide and magnesium hydroxide and raw board sheet. JP7330410-A.

MITSUBISHI CHEM CORP y YOSHINO SEKKO KK, (1996). Water repellent gypsum composition providing high water proofness, comprises gypsum, cpd. having methyl;

hydrogen polysiloxane gp. and Gp II element oxide or hydroxide for high water proofness. JP7330410-A.

MONESMA, E., (1989). El Yeso. En La construcción tradicional. Huesca: Colegio Oficial de Aparejadores y Arquitectos Técnicos de Huesca.

MORENO, A., (1983). Albarracín. Ciudad histórica y monumental. Barcelona: Ramagraf.

MOREVA, I.V. y ET AL, (2003). Manufacture of strong gypsum binder containing mechanically activated anhydrite. *Chemical Abstracts*, Vol. 138, pp. 192006u.

MOROPOULOU, A., BAKOLAS, A. y BISBIKOU, K., (2000). Investigation of the technology of historic mortars. *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 1, pp. 45-58.

MOTTANA, A., CRESPI, R. y LIBORIO, G., (1991). Guía de minerales y rocas. Barcelona: Grijalbo.

MULLER, P., (1996). Scwinden mineralisher Baustoffe-unter besonderer Berücksichtigung von Calciumsulfatestriche. *ZKG International*, Vol. 5-6.

MURAT, M., (1977). Structure, cristallographie, et reactivite des sulfates de calcium, M. MURAT, M. FOUCAULT, eds. En: *Calcium sulfates and derived materials. Proceedings of the International R.I.L.E.M. symposium*, Mayo 1977.

MURAT, M. y ARNAUD, Y., (1977). Etude des caracteristiques texturales et morphologiques des sulfates de calcium naturels (gypse et anhydrite), M. MURAT y M. FOUCAULT, eds. En: *Calcium sulfates and derived materials. Proceedings of the International R.I.L.E.M. symposium*, Mayo 1977.

MURAT, M. y EL HAJJOUJI, A., (1985). Activation of solids by mechanical grinding. Consequences for calorimetric investigation on the hydration rate of orthorhombic anhydrite. *Thermochimica Acta*, Vol. 85, pp. 119-122.

MURAT, M., EL HAJJOUJI, A. y COMEL, C., (1987). Investigation on some factors affecting the reactivity of synthetic orthorhombic anhydrite with water. I. role of foreign cations in solution. *Cement and Concrete Research*, Vol. 17(4), pp. 633-639.

MURAT, M., PUSZTASZERI, L. y GREMION, M., (1974). Correlations «texture cristalline-proprietés mecaniques» des plâtres durcis. Étude préliminaire. *Matériaux et Constructions*, Vol. 8(47), pp. 377-385.

MURAYAMA, S. y TOKO, A., (1976). High-strength gypsum products with good waterproofness. *Chemical Abstracts*, Vol. 84, pp. 78793q.

MURTAT, M., KARMAZSIN, E. y CHARBONNIER, M., (1974). Evolution topochimique des poudres de semihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ lors de leur conservation en atmosphère humide. *C. R. Acad. Sc. Paris*, Vol. 278(Serie C), pp. 167-179.

- NAT GYPSUM CO, (1997-11-11). Cements containing gypsum-containing compositions and materials made therefrom. US5685903.
- NAVAL MAS, A., (1988). *Arquitectura Doméstica del Somontano en el Alto Aragón*. Huesca: Cernallo.
- NICHOLSON, P.T.M. y SHAW, I., (2000). *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge: Cambridge University Press.
- NOCUN-WCZELIK, W., (1999). Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1759-1767.
- NOLHIER, N., (1985). *Construire en plâtre*. Paris: Programme Interministériel REXCOOP.
- ONER, M., DOGAN, O. y ONER, G., (1998). The influence of polyelectrolytes architecture on calcium sulfate dihydrate grown retardation. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 186, pp. 427-437.
- ORTÍ, F., (1989). Evaporitas marinas. In: ARCHE, ed, *Sedimentología*. Madrid: CSIC, pp. 89-177.
- ORTÍ, F., (1974). El Keuper del levante español. *Estudios geológicos*, Vol. 30, pp. 746.
- ORTÍ, F., ROSELL, L. y SALVANY, J.M., (1992). Depósitos evaporíticos en España: aspectos geológicos y recursos. In: J. GARCÍA GUINEA y J. MARTÍNEZ FRÍAS, eds, *Recursos minerales de España*. pp. 1171-1209.
- OTEIZA SAN JOSÉ, I., (1992). *Estudio del comportamiento de la escayola reforzada con fibras de sisal, para componentes en viviendas de bajo coste*. Tesis Doctoral UPM.
- OULD, M., (1998). Caracterización físico-química del yeso natural de Mauritania. *Materiales de Construcción*, Vol. 48(250), pp. 61-65.
- OWENS CORNING FIBERGLASS CORP, (1954-10-20). Improvements in or relating to panels and articles which include inorganic filaments and cementitious compositions. GB717109.
- PARRAS-GUIJARRO, D., MONTEJO-GÁMEZ, M., RAMOS-MARTOS, N. y SÁNCHEZ, A., (2006). Analysis of pigments and coverings by X-ray diffraction (XRD) and micro Raman spectroscopy (MRS) in the cemetery of Tutugi (Galera, Granada, Spain) and the settlement convento 2 (Montemayor, Córdoba, Spain). *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 64, pp. 1133-1141.
- PASQUAL DIEZ, R., (1988). *Arte de hacer el estuco jaspeado o de imitar los jaspes a poca costa y con la mayor propiedad*. Valladolid: Colegio Oficial de Arquitectos de Valladolid.

- PAVÓN, B., (1989). El Arte Hispano-Musulmán en su decoración geométrica. Una teoría para un estilo. 2ª edn. Madrid: Ministerio de Asuntos Exteriores. AECl.
- PAVÓN, B., (1989). Arte Toledano: islámico y mudéjar. 2ª edn. Madrid: Secretaría de Estado de Cooperación Internacional y para Iberoamérica.
- PENG, J., QU, J., MINGFENG, C. y WANT, T., (2005). Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 527-531.
- PÉREZ, A. SANZ, J. M., (1996). La tradición del uso del yeso en exteriores. En: GALLEGU, ed, *Restauración y color*.
- PÉREZ, A. y SOPEÑA, A., (1985). Estratigrafía del Pérmico y el Triásico en el sector central de la rama castellana de la Cordillera Ibérica (provincias de Guadalajara y Teruel). *Estudios Geológicos*, Vol. 41, pp. 207-222.
- PINA, C.M., BECKER, U. y FERNÁNDEZ-DÍAZ, L., (2000). Crecimiento epitaxial de yeso sobre anhidrita: Estudio in situ mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). *Cad. Lab. Xeol. Laxe*, Vol. 25, pp. 31-33.
- PINA, C.M., FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. y PRIETO, M., (1996). Topotaxy relationships in the transformation phosgenite-cerussite. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 158, pp. 340-345.
- PRADILLO ESTEBAN, P.J., (200). Yeserías mudéjares en el Alcázar de Guadalajara. *Goya*, Vol. 276, pp. 131-139.
- PRADIP, M. y TANUJ, K., (2002). Anion water in gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) and hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$). *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, pp. 313-316.
- PRIETO, M., (1990). Fundamentos de ontogenia mineral. In: LUNAR y OYARZUM, eds, *Yacimientos Minerales*. Madrid: Fundación Ramón Areces.
- PRYWER, J., (2005). Kinetic and geometric determination of the growth morphology of bulk crystals: Recent developments. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 50(1-3), pp. 1-38.
- PRYWER, J., (1999). Theoretical analysis of changes in habit of growing crystals in response to variable growth rates of individual faces. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 197, pp. 271-285.
- QUEIROLO VALERA, E., (1958-1976). Bibliografía del yeso. Departamento de Construcción y Tecnología Arquitectónicas. UPM.
- RAGAI, J., (1989). Surface and bulk properties of ancient Egyptian mortars. Part V: Thermal studies (b). *Cement and Concrete Research*, Vol. 19(1), pp. 42-46.
- RAGAI, J., (1988). Surface and bulk properties of ancient Egyptian mortars. Part II: X-ray diffraction studies (b). *Cement and Concrete Research*, Vol. 18(1), pp. 9-17.

RAGAI, J., (1988). Surface and bulk properties of ancient Egyptian mortars. Part IV: Thermal studies. *Cement and Concrete Research*, Vol. 18(2), pp. 179-184.

RAGAI, J., GHORAB, H.Y. y ANTAR, A., (1987). Surface and bulk properties of ancient Egyptian mortars. Part II: Adsorption and infrared studies. *Cement and Concrete Research*, Vol. 17(1), pp. 12-21.

RAGAI, J., SING, K.S.W. y YATES, M., (1991). Porosity of Ancient Egyptian Mortars. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 62, pp. 693-699.

RASHAD, M.M. y ET AL, (2004). Crystalization of Calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminium and magnesium ions. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 276, pp. 372-379.

RAYMOND, M., (1986). El enlucido exterior de yeso en las rehabilitaciones de las fachadas de París. *Informes de la construcción*, Vol. 38(382), pp. 35-39.

REGOURD, M., KERISEL, J., DELETIE, P. y HAGUENAUER, B., (1988). Microstructure or mortars from three Egyptian pyramids. *Cement and Concrete Research*, Vol. 18(2), pp. 81-90.

REGUEIRO, M. y CALVO, J.P., (1997). El yeso: Geología y yacimientos en España. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 36(6), pp. 563-571.

REINHARDT, H.W. y GROSSE, C.V., (2004). Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 18, pp. 145-154.

REYNAUD, P., (2006). Water effect of internal friction of set plaster. *Materials Science & Engineering*, Vol. 442(1-2), pp. 500-503.

RHODIA CHIM, (1999). Composition for making plaster water repellent. WO9950201-A.

RH-WESTF ELEKTRIZIT AG, SICOWA VERFAHRENSTECHNI, PRO MINERAL GES VERWENDUNG MINERALSTOFF y ET. AL, (1990). Hydraulic blinder production with defined waterproofness, from calcium sulphate hemi-hydrate with added foundry sand to prevent decrease in waterproofness. 1990-001061 edn. DE3843625-A1.

RIBA, O. y MACAU, F., (1962). Situación, características y extensión de los terrenos yesíferos en España, *I Coloquio internacional sobre las obras públicas en los terrenos yesíferos*, 1962.

RICCARDI, M.P. y ET AL, (1999). Thermal, microscopic and X-ray diffraction studies on some ancient mortars. *Thermochica Acta*, Vol. 321, pp. 207-214.

RIDGE, M., (1964). Hydration of calcium sulphate hemihydrate. *Nature*, Vol. 204, pp. 70-71.

RIDGE, M., KING, G.A. y MOLONY, B., (1972). Reconsideration of a Theory of the Setting of Gypsum Plaster. *J. Appl. Chem. Biotechnol*, Vol. 22, pp. 1065-1075.

RILEM, (1982). Recomendations de la Rilem sur les plâtres. G-1 Sulfates de calcium et matériaux dérivés. Nomenclature; G-2 Mesure de la dureté des plâtres; G-3 Comportement des métaux au contact du plâtre.

RÍO MERINO, M.D., (1999). *Elaboración y aplicaciones constructivas de paneles prefabricados de escayola aligerada y reforzada con fibras de vidrio E y otros aditivos*, Tesis Doctoral UPM.

RUBIO, R.F., (2002). Yaserías de la Alhambra: Técnica y conservación. Granada: Universidad de Granada. Facultad de Bellas Artes.

RUF, H., (1996). Pavimentos autonivelantes a base de sulfato cálcico, *XXI Congreso de Eurogypsum*, 4-6 junio 1996.

RULL, F., ACOSTA, A. y ALÍA, J.M., (1989). Estudio de la deshidratación del yeso mediante espectrografía infrarroja. *Boletín de la sociedad andaluza de mineralogía*, Vol. 12, pp. 161-168.

RULL, F. y ALÍA, J.M., (1990). Papel dinámico estructural de las moléculas de agua de hidratación en el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). *Boletín de la sociedad andaluza de mineralogía*, Vol. 13, pp. 51-60.

S.N.I.P., (1982). Le plâtre. París: Eyrolles.

SALAS, J., OTEIZA SAN JOSÉ, I. y LEGARRA, J., (56). Otra vivienda es posible: una realización de la cooperación española en Nouakchot (Mauritania). *Informes de la construcción*, Vol. 491.

SANTOS, S., (1999). Reproduction of traditional methods of preparing gesso and gesso sottile described in old treatises effects on their composition and morphology, *Proceedings of II International Congress on Science and Technology for the safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin*, 1999, pp813-816.

SANTOS, S. y ET AL., (1998). Contribution to the study of grounds for panel painting of the spanish school in the fiteenth and sixteenth centuries, *Contributions to the Dublin Congress: Painting techniques history, materials and studio pratice*, 1998, The International Istitute for Conservation of Historic and Artistic Works pp115-119.

SANZ, D., (2007). Hornos tradicionales de yeso para construcción. *Recopar*, Vol. 05, pp. 76-84.

SANZ, D., (2003). Influencia de la morfología cristalina en las propiedades de los conglomerantes tradicionales. Estado de la cuestión, ensayos previos e hipótesis de trabajo, *Actas de la VII Jornada de aplicaciones arquitectónicas de materiales*, 2003.

SANZ, D., (2002). Caracterización de los morteros del yacimiento islámico de Los Casares (Riba de Saelices, Guadalajara). Informe inédito. ETS. Arquitectura. UPM

SANZ, D., (1998). Determinismo geográfico y cultural en el color en los revestimientos de la arquitectura popular del Señorío de Molina. Trabajo de doctorado inédito. ETS. Arquitectura. UPM

SANZ, D. y VILLANUEVA, L., (2004). Albarracín y el yeso rojo. *Informes de la construcción*, Vol. 56(493), pp. 47-52.

SCHOFIELD, P.F., KNIGHT, K.S. y STRETTON, I.C., (1996). Thermal expansion of gypsum investigated by neutron powder diffraction. *American mineralogist*, Vol. 81, pp. 847-851.

SEBAIBI, Y., DHEILLY, M. y QUENEUDEC, M., (2003). Study of the water-retention capacity of a lime-sand mortar: Influence of the physicochemical characteristics of the lime. *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 689-696.

SEBOK, T., VONDRUSKA, M. y KULISEK, K., (2001). Influence of MSFC-type dispersant composition on the performance of soluble anhydrite binders. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 1593-1599.

SEONG-SU, H. y ET AL, (1999). Mechanical strength enhancement of lower hydraulicity cementitious solid wastes using anhydrite and pozzolanic materials. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 215-221.

SEPULCRE AGUILAR, A., (2005). *Influencia de las adiciones puzolánicas en los morteros de restauración de fábricas de interés histórico-artístico*, UPM.

SEYSSIECQ, I. y ET AL, (1999). The influence of additives on the crystal habit of gibbsite. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 196, pp. 174-180.

SHALOM, A., 2009-last update, masada national park. Available: http://www.siteconservation.com/projects/masada_north_palace_swf.htm [11/3, 2005].

SHILLER, K., (1962). Mechanisms of recrystallitation in calcium sulphate hemihydrate plasters. *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 12-13, pp. 135-144.

SHOSHANY, H., (2004). Method for imparting properties of gypsum products such as wallboard, involves adding suspension of hydrophobic substance to gypsum slurry. 2004-347796 edn. US2004083928-A1.

SIEVERT, T., WOLTER, A. y SINGH, M., (2005). Hydratation of anhydrite of gypsum (CaSO_4 II) in a ball mill. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 623-630.

SINGH, M. (2002). Threating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, pp. 1033-1038.

- SINGH, M. y GARG, M., (2005). Study on anhydrite plaster from waste phosphogypsum for use in polymerise flooring composition. *Construction and Building Materials*, Vol. 19, pp. 25-29.
- SINGH, M. y GARG, M., (2002). Calcium sulfate hemihydrate activated low heat sulfate resistant cement. *Construction and Building Materials*, Vol. 16, pp. 181-186.
- SINGH, M. y GARG, M., (2002). Threating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, pp. 1033-1038.
- SINGH, M. y GARG, M., (2000). Making of anhydrite cement from waste gypsum. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 571-577.
- SINGH, M. y GARG, M., (1999). Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes. *Cement and Concrete Research*, Vol. 27(29), pp. 309-314.
- SINGH, M. y GARG, M., (1997). Retarding action of various chemicals on setting and hardening characteristics of gypsum plaster at different pH. *Cement and Concrete Research*, Vol. 27(6), pp. 947-950.
- SINGH, M. y GARG, M., (1996). Activation of gypsum anhydrite-slag mixture. *Cement and Concrete Research*, Vol. 25(2), pp. 332-338.
- SINGH, M. y GARG, M., (1996). Relationship between mechanical properties and porosity of water-resistant gypsum binder. *Cement and Concrete Research*, Vol. 26(3), pp. 449-456.
- SINGH, M. y MIDDENDORF, B., (2007). Calcium sulphate hemihydrate dydration leading to gypsum cristalization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 53, pp. 57-77.
- SIPPLE, E.M., BRACCONI, P., DUFOUR, P. y MUTIN, J.C., (2001). Electronic microdiffraction study of structural modifications reulting from the dehydration of gypsum. Prediction of the microstructure of resulting pseudomorphs. *Solid State Ionics*, Vol. 141-142, pp. 455-461.
- SIPPLE, E.M., BRACCONI, P., DUFOUR, P. y MUTIN, J.C., (2001). Microestructural modifications resulting from the dehydration of gypsum. *Solid State Ionics*, Vol. 141-142, pp. 447-454.
- SOLBERG, C. y HANSEN, S., (2001). Disolution of $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ and precipitation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. A kinetic study by syndrotron X-ray powder diffraction. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 641-646.
- STUTZMAN, P., (2004). Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26 (8), pp 957-966.
- SUNAGAWA, I., (2005). Crystals, Morphology and Prefection. Cambridge: Cambridge University Press.

- TURCO, T., (1990). *Il Gesso. Lavorazioni, trasformazione, impieghi*. Milano: Hoepli.
- TURRIANO, J., (1983). *Los ventiún libros de los ingenieros y de las máquinas*. Facsímil del original de S. XVI edn. Madrid.
- UDA, M., (2004). In situ characterization of ancient plaster and pigments on tomb walls in Egypt using energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 226, pp. 75-82.
- UPM, (2001-11-01). Morteros de anhidrita natural para pavimentos. P9901423.
- USG CO, (2001). Preparation of set gypsum composition useful in making e.g., board articles, utilizes mixture having high water-to-calcined gypsum ratio. WO200181264-A.
- USG CO, (2000-01-04). Gypsum word fiber product having improved water resistance. US6010596.
- VAN BALEN, K., (2005). Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35(4), pp. 647-657.
- VERA, F., SANZ, D. y LÓPEZ, S., (2008). Survey and characterization of historical mortars of the church of San Pedro Apóstol in Polvoranca (Leganés, Madrid), *Historical mortars conference*, 2008.
- VIDEVA, C., LÓPEZ-ACEVEDO, V., MARTÍN-VIVALDI, J.L. y PRIETO, M., (1990). Crecimiento de cristales de $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en geles de sílice y agar-agar. Posición de los precipitados y criterios onto-morfogenéticos. *Anales de química*, Vol. 87, pp. 513-518.
- VILLANUEVA, L., (2005). Las tres edades de la construcción. *Informes de la construcción*, Vol. 57(498), pp. 41-45.
- VILLANUEVA, L., (2004). Evolución histórica de la construcción con yeso. *Informes de la construcción*, Vol. 56(493), pp. 5-11.
- VILLANUEVA, L., (1999). Yesos Tradicionales, *Actas de la V Jornada de aplicaciones arquitectónicas de materiales compuestos y aditivados*, 1999.
- VILLANUEVA, L., (1996). Yaserías españolas: propuesta de tipología histórica. A. DE LAS CASAS, S. HUERTA y E. RABASA, eds. In: *Actas del Primer Congreso Nacional de Historia de la Construcción*, 19-21 septiembre 1996 1996, I. Juan de Herrera,; CEHOPU pp537-544.
- VILLANUEVA, L., (1977). Los métodos de ensayo del fraguado del yeso, *XXII Congreso de la Eurogypsum*, 19-20-21 de octubre 1977.
- VILLANUEVA, L., BUSTAMANTE, R. y FLÓREZ DE LA COLINA, A., (1993). Experiencias sobre morteros de cal y yeso, *Actas de las III Jornadas sobre Aplicaciones Arquitectónicas de los Materiales Compuestos y Aditivados*. ETSAM, 1993.

- VILLANUEVA, L. y GARCÍA, A., (2001). Manual del yeso. Madrid: ATEDY-Dossat.
- VILLANUEVA, L. y GONZÁLEZ, M., (1999). Ensayo Físico de Hidraulicidad, *Actas de la V Jornada de aplicaciones arquitectónicas de materiales compuestos y aditivados*, 1999.
- VILLANUEVA, L., MORA, S. y SANZ, D., (2005). La construcción medieval y renacentista en las puertas del conjunto amurallado de Moya (Cuenca). Materiales históricos y técnicas constructivas, *Actas del Cuarto Congreso Nacional de Historia de la Construcción*, 2005.
- VILLANUEVA, L., SANZ, D. y GARCÍA, M., (2000). Estudio comparativo de yesos especiales, *Actas de la VI Jornada de aplicaciones arquitectónicas de materiales*, 2000.
- VOGEL, D., FOLLNER, S. y JACOBI, H., (1999). Charakterisierung und Nachtellung historischer Gipse und Vergleich mit heute bekannten Präparaten. *ZKG International*, Vol. 52(11), pp. 640-648.
- VOGEL, D., JACOBI, H., FOLLNER, S. y KULKE, H., (2000). Gypsum hard as concrete: classification and recovery of historical gypsum, *6th International Congress on Applied Mineralogy*, 2000, pp1043-1144.
- VOLKART, K., (1955). Investigaciones de resistencia de pisos de yeso. Hannover. En Queirolo Varela.
- WAKASUGI, M., (1991). Hydratation characteristics and physical properties of polymer-modified gypsum mortars using anhydrite plaster. *Journal of the Society of Materials Science*, Vol. 457, pp. 1372-1378.
- WAKER CHEMIE, (1999-04-01). Process for water-repellent impregnation of gypsum. ES2126966T.
- WAKER CHEMIE, (1969-07-15). Water repellent masonry articles. US3455710.
- WALBE, H., (1934). Construcciones en ladrillo y piedra : con especial referencia a los edificios. 2ª edn. Barcelona etc.: Labor.
- WALLACE, W., (1865). On ancient mortars. *Journal of the Franklin Institute*, Vol. 79(6), pp. 406-411.
- WETHMAR, H., (1990). Water resistant gypsum (cement) made from flue gas desulphurisation gypsum and foundry by products. DE3831671-A.
- WIESLAWA, N., (1999). Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1759-1767.
- WIRSHING, F., (1996). El yeso. Artículo "calcium sulphate" de la Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Madrid: Gebrüder Knauf Gipsweke.

XIANGXIANG ALUMINIUM PLANT, (2001-04-25). High-strenght damm-proof building material and its production method. CN1292361.

YAN, P. y ET AL, (1999). Microstructure and properties of the binder of fly ash-fluorogypsum-Portland cement. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 349-354.

YAN, P. y YANG, Y., (2000). The Cementitious binder derived whith fluorgypsum and low quality of fly-ash. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30(2), pp. 275-280.

YAN, P. y YOU, Y., (1998). Studies of the binder fly ash-fluorgypsum-cement. *Cement and Concrete Research*, Vol. 28(1), pp. 135-140.

YLMAZ, I., (2001). Gypsum/anhydrite: some engineering problems. *Bull Eng Geol Env*, Vol. 59, pp. 227-230.

ZHAVRID, S. y ET AL, (1979). Gypsum-polymer-concrete mixture. *Chemical Abstracts*, Vol. 90, pp. 75708d.